

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 247

27. Juni 1941

Heft 1—2, S. 1—184

Eduard Zintl zum Gedächtnis

Bei dem heutigen Heft dieser Zeitschrift fehlt zum ersten Male der Name EDUARD ZINTL unter den Herausgebern. Damit ändert sich freilich nur etwas Äußerliches; denn für unsere Zeitschrift wie für die gesamte anorganische Chemie gehört der Name EDUARD ZINTL zu denen, die nicht vergessen werden. Und so soll am Anfang dieses Bandes das wissenschaftliche Lebensbild dieses viel zu früh abberufenen Forschers mit kurzen Strichen gezeichnet und so in Erinnerung gerufen werden, was seine Leistungen für die anorganische Chemie bedeuten.

Drei Perioden sind es, die sich im Schaffen ZINTL's deutlich abzeichnen:

In seinen ersten, in München durchgeföhrten Arbeiten waren es vor allem Fragen der analytischen Chemie, die ihn, ganz offensichtlich unter dem Einfluß seines Lehrers HÖNIGSCHMID, beschäftigten: Atomgewichtsbestimmungen und der Ausbau der potentiometrischen Analyse.

Die zweite Periode beginnt mit der Übersiedlung nach Freiburg. Sie umfaßt vor allem Arbeiten auf dem Gebiete der intermetallischen Phasen, durch die ZINTL in kurzer Zeit zu einem Forscher von in der ganzen Welt anerkannter Bedeutung aufrückte.

Die dritte schließlich, die im wesentlichen die Darmstädter Zeit betrifft, umfaßt nur wenige Jahre, aber sie lieferte Ergebnisse, die denen der zweiten nicht nachstehen: Die Beschäftigung mit Problemen des Aufbaus salzartiger Verbindungen ergab nicht nur die Entdeckung einer großen Anzahl neuer Orthosalze, sondern darüber hinaus wertvolle Erkenntnisse auf dem Gebiete der anorganischen Kristallchemie.

Neben diesen Hauptarbeitsgebieten wurden gelegentlich mit glücklicher Hand Einzelfragen erfolgreich bearbeitet.

I. Atomgewichtsbestimmungen und potentiometrische Analyse

Die erste Veröffentlichung, bei der der Name ZINTL's in der Literatur erscheint, ist, wenn man von einem gemeinsam mit O. HÖNIGSCHMID verfaßten Laboratoriumsbuch („Anleitung zur Maßanalyse“,

München 1921) absieht, eine Abhandlung mit H. WATTENBERG¹⁾ über die potentiometrische Bestimmung des Kupfers (Titration mit Bichromat oder Bromat nach vorhergehender Reduktion mit $TiCl_3$). Diese Arbeit leitet eine größere Reihe von Untersuchungen ein, in denen die damals noch wenig verbreitete potentiometrische Indizierung benutzt und als Reduktionsmittel $TiCl_3$ angewendet wurde. Stärker beachtet wurde eine zweite Abhandlung mit dem gleichen Mitarbeiter²⁾ über die maßanalytische Bestimmung des Arsens und Antimons; denn hier wurde eine für eine analytische Arbeit höchst anspruchsvolle Aufgabe in den Vordergrund gestellt: Es sollte entschieden werden, ob das Atomgewicht des Antimons 120,2 ist, wie man bis dahin auf Grund der Untersuchungen von COOKE allgemein angenommen hatte, oder ob der ältere Wert von DUMAS (121,83) richtig ist. Frühere analytische Arbeiten stimmten zum Teil auf den tieferen, zum Teil auf den höheren Wert. ZINTL und WATTENBERG erklärten damals mit aller Bestimmtheit, daß nur der Wert 121,8 in Frage käme.

ZINTL hatte bald Gelegenheit, die Frage des Atomgewichtes des Antimons noch einmal, und zwar in endgültiger Form zu bearbeiten, indem er mit O. HÖNIGSCHMID und M. LINHARD³⁾ aus der Analyse des $SbCl_3$ und $SbBr_3$ das Atomgewicht des Antimons zu 121,76 bestimmte. Schon vorher hatte er mit O. HÖNIGSCHMID⁴⁾ eine Fundamentalfrage der modernen Atomgewichtsforschung bearbeitet, nämlich die direkte Synthese des Silberbromids. Diese Bestimmung war damals von größter Bedeutung, weil die Messungen der Genfer Schule (GUYE, MOLES) über die Gasdichten und die analytischen Bestimmungen der HARVARD-Schule (RICHARDS, BAXTER, HÖNIGSCHMID) bezüglich der fundamentalen Atomgewichte der Halogene und damit auch des Silbers zu Ergebnissen geführt hatten, die nicht miteinander vereinbar waren. Die Untersuchung von HÖNIGSCHMID und ZINTL sowie eine Reihe anderer Bestimmungen aus dem HÖNIGSCHMID'schen Institut, an denen ZINTL beteiligt war⁵⁾, sprechen eindeutig gegen die Ergebnisse der gasvolumetrischen Bestimmungen.

¹⁾ E. ZINTL u. H. WATTENBERG, Ber. dtsch. chem. Ges. **55** (1922), 3366.

²⁾ E. ZINTL u. H. WATTENBERG, Ber. dtsch. chem. Ges. **56** (1923), 472.

³⁾ O. HÖNIGSCHMID, E. ZINTL u. M. LINHARD, Z. anorg. allg. Chem. **136** (1924), 257.

⁴⁾ O. HÖNIGSCHMID u. E. ZINTL, Liebigs Ann. Chem. **433** (1923), 201.

⁵⁾ E. ZINTL u. A. MEUWSEN, Z. anorg. allg. Chem. **136** (1924), 223; O. HÖNIGSCHMID, E. ZINTL u. P. THILO, Z. anorg. allg. Chem. **163** (1927), 65; E. ZINTL u. J. GOUBEAU, Z. anorg. allg. Chem. **163** (1927), 302.

ZINTL hat darüber hinaus noch an einigen Atomgewichtsbestimmungen mitgewirkt, die an das Münchener Atomgewichts-Laboratorium gewissermaßen von außen herangetragen worden waren. Einmal machte die Entdeckung des Hafniums nicht nur die Bestimmung des Atomgewichts dieses Elements, sondern darüber hinaus auch eine Revision für das Zirkon erforderlich, ganz abgesehen davon, daß die damals vorliegenden Werte für dieses Element überhaupt nicht sehr vertrauenswürdig waren, da sie zumeist nach ungeeigneten Methoden bestimmt waren. Bei der Untersuchung in München¹⁾ ging man auch beim Hafnium und Zirkon von den Halogeniden (Bromiden) aus; der geringe Gehalt der Ausgangsmaterialien an Zirkon bzw. Hafnium war durch röntgenspektroskopische Bestimmungen sichergestellt.

Eine besondere Schwierigkeit ergab die Beantwortung der Frage, ob das Gold, das man „künstlich“ aus Quecksilber hergestellt zu haben glaubte, das gleiche Atomgewicht besitzt wie „gewöhnliches“ Gold. Bei der geringen Menge sowie der Schwierigkeit, eine genügend definierte Goldverbindung herzustellen, ging man hier einen Weg, für dessen Wahl ZINTL's große Erfahrungen auf dem Gebiete der potentiometrischen Analyse ausschlaggebend gewesen sein dürften²⁾: Man titrierte das Gold nach einem von E. ZINTL und A. RAUCH³⁾ entwickelten Verfahren mit $TiCl_3$ -Lösung unter potentiometrischer Indizierung. Die Untersuchung führte zu dem Ergebnis, daß das angeblich „künstliche“ Gold innerhalb einer Genauigkeit von 1% das gleiche Atomgewicht besitzt wie das „gewöhnliche“.

Die letztgenannte Untersuchung führt uns wieder zu den maßanalytischen Arbeiten ZINTL's. Es handelt sich überwiegend um Oxydations-Reduktions-Reaktionen. Wie bereits erwähnt wurde, benutzte er fast ausnahmslos eine potentiometrische Indizierung. Er verwendete als Oxydationsmittel überwiegend Bromat, als Reduktionsmittel neben dem schon erwähnten $TiCl_3$ auch Chrom(II)-salze. $CrCl_2$ bzw. $CrSO_4$ sind vor ZINTL kaum benutzt worden; man darf wohl sagen, daß die Chrom(II)-salze erst von ihm in die analytische Praxis mit Erfolg eingeführt worden sind.

¹⁾ Zr: O. HÖNIGSCHMID, E. ZINTL u. F. GONZÁLEZ, Z. anorg. allg. Chem. **139** (1924), 293; Hf: O. HÖNIGSCHMID u. E. ZINTL, Z. anorg. allg. Chem. **140** (1924), 335; Ber. dtsch. chem. Ges. **58** (1925), 453.

²⁾ O. HÖNIGSCHMID u. E. ZINTL, Z. anorg. allg. Chem. **147** (1925), 262; Naturwiss. **13** (1925), 644.

³⁾ E. ZINTL u. A. RAUCH, Z. anorg. allg. Chem. **147** (1925), 256.

Es würde zu weit gehen, die zahlreichen analytischen Verfahren, die von ZINTL und seinen Mitarbeitern ausgearbeitet worden sind, im einzelnen zu besprechen; es möge eine Übersicht genügen:

- mit A. RAUCH: Bi¹), Cu²), Au³);
- mit G. RIENÄCKER: Tl⁴), Hg⁵), Cu⁶);
- mit G. RIENÄCKER und F. SCHLOFFER: Ag, Cu und Au⁷).

Die technische Analyse von Spezialstählen behandeln Arbeiten mit P. ZAIMIS⁸), die für die Technik ebenfalls wichtige gleichzeitige Bestimmung von Fe, Cu und As eine Untersuchung mit F. SCHLOFFER⁹). Schließlich ist eine mit K. Belz¹⁰) durchgeführte Studie über potentiometrische Mikrotitrationen zu erwähnen. Die ausgiebige Erfahrung mit der elektrometrischen Titration befähigte ZINTL dann auch, in der 8. Aufl. der „Chem.-techn. Untersuchungsmethoden“ von LUNGBERL in Gemeinschaft mit G. RIENÄCKER den Abschnitt „Elektrometrische Maßanalyse“ mit vorbildlicher Klarheit darzustellen.

Das Ergebnis dieser ersten Münchener Arbeitsperiode wäre noch zu ergänzen durch einige Einzelarbeiten, die erst in IV. besprochen werden sollen. Alles in allem war es eine Zeit, die noch stark bestimmt wurde durch den Geist des HÖNIGSCHMID'schen Instituts. ZINTL verdankt dieser Zeit selbst ohne Zweifel sehr viel. Das vorbildliche experimentelle Arbeiten, das alle seine Untersuchungen in so hervorragendem Maße auszeichnet, konnte er wohl nirgends besser lernen als bei O. HÖNIGSCHMID. Aber ZINTL fügte schon in diesen ersten Jahren in experimenteller Beziehung manches Eigene hinzu. So z. B. eine Anordnung, um für Atomgewichtsbestimmungen pulverförmige Substanzen im Vakuum zu wägen¹¹). Erwähnt sei ferner eine Anordnung für die Aufbewahrung lufempfindlicher Titrationsflüssigkeiten⁶), die sich bewährt hat.

¹⁾ E. ZINTL u. A. RAUCH, Z. anorg. allg. Chem. **139** (1924), 397; **146** (1925), 291.

²⁾ E. ZINTL u. A. RAUCH, Z. anorg. allg. Chem. **146** (1925), 281.

³⁾ E. ZINTL u. A. RAUCH, Z. anorg. allg. Chem. **147** (1925), 256.

⁴⁾ E. ZINTL u. G. RIENÄCKER, Z. anorg. allg. Chem. **153** (1926), 276.

⁵⁾ E. ZINTL u. G. RIENÄCKER, Z. anorg. allg. Chem. **155** (1926), 84; **161** (1927), 385.

⁶⁾ E. ZINTL u. G. RIENÄCKER, Z. anorg. allg. Chem. **161** (1927), 374.

⁷⁾ E. ZINTL, G. RIENÄCKER u. F. SCHLOFFER, Z. anorg. allg. Chem. **168** (1927), 97.

⁸⁾ E. ZINTL u. P. ZAIMIS, Z. angew. Chem. **40** (1927), 1286; **41** (1928), 543.

⁹⁾ E. ZINTL u. F. SCHLOFFER, Z. angew. Chem. **41** (1928), 956.

¹⁰⁾ E. ZINTL u. K. BELZ, Z. analyt. Chem. **74** (1928), 330.

¹¹⁾ E. ZINTL u. J. GOUBEAU, Z. anorg. allg. Chem. **163** (1927), 105.

Als ZINTL 1928 aus München schied, um ein Extraordinariat in Freiburg zu übernehmen, konnte man mit Recht große Erwartungen auf seine weitere Entwicklung setzen. Gewiß ließ sich bei den Atomgewichtsbestimmungen von außen schwer übersehen, wie weit sich neben dem Einfluß HÖNIGSCHMID's Eigenes entfalten konnte. Aber seine Leistungen auf dem Gebiet der Maßanalyse zeigten doch schon damals eine so erfolgreiche Forschertätigkeit, daß man hoffen durfte, daß sich der „Gesellenzeit“ nun „Meisterjahre“ anschließen würden, mit selbst gestellten Problemen und selbständigen Lösungen.

II. Intermetallische Phasen

Das Einarbeiten in einen neuen Wirkungskreis bringt stets ein vorübergehendes Nachlassen des Stromes der Veröffentlichungen. So erschien auch 1929 nur eine einzige Mitteilung von ZINTL¹⁾, allerdings eine sehr bemerkenswerte: Er kündigte an, daß er durch Titration im flüssigen Ammoniak eine Reihe von Na-Verbindungen nichtmetallischer und metallischer Elemente hergestellt habe und daß sich daraus eindeutige Gesetzmäßigkeiten ergeben hätten. Diese kurze Notiz zeigte, daß ZINTL sich einem ganz neuen Arbeitsgebiet zugewandt hatte, dem der intermetallischen Phasen. Freilich konnte man der kurzen Notiz kaum ansehen, welch eine Fülle neuer Erkenntnisse hier mit einer hervorragenden Beherrschung der Versuchsmethodik gewonnen worden war. Das übersah man erst, als nach völliger Durcharbeitung und Abrundung 1931 drei größere Mitteilungen²⁾ erschienen, die zeigten, daß hier wirklich ein „Meisterstück“ vorlag. Die allgemeine Fragestellung betraf den schon oft behandelten Übergang von den salzartigen zu den intermetallischen Verbindungen, ein Problem, das ZINTL immer wieder beschäftigt hat. Im besonderen wurde gefragt: Welche Elemente sind befähigt, in flüssigem Ammoniak Anionen zu bilden? Die Versuchsmethodik war die, daß man Titrationskurven in flüssigem Ammoniak aufnahm, und zwar meist nicht für die Reaktion der Na-Lösung mit dem zweiten Element selbst, sondern mit einem in NH₃ löslichen Salz, also im Falle des Bleis mit Bleijodid; aus diesem wurde durch die Na-Lösung Pb freigemacht, das sich in dieser fein verteilten Form mit der Na-Lösung schnell umsetzte. Die Titration konnte hier nur

¹⁾ E. ZINTL, Naturwiss. 17 (1929), 782.

²⁾ E. ZINTL, J. GOUBEAU u. W. DULLENKOPF, Z. physik. Chem., Abt. A 154 (1931), 1; E. ZINTL u. A. HARDER, Z. physik. Chem., Abt. A 154 (1931), 47; E. ZINTL, A. HARDER u. S. NEUMAYR, Z. physik. Chem., Abt. A 154 (1931), 92.

elektrometrisch erfolgen, wobei ZINTL seine großen Erfahrungen auf diesem Gebiet sehr zu statten kamen. Die Durchführung stellte in Anbetracht der tiefen Temperatur und der Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Systeme ganz besondere Aufgaben, die in wirklich vorbildlicher Weise gelöst wurden.

Als Ergebnis ist zunächst hervorzuheben, daß unter diesen Bedingungen der Erwartung entsprechend die Elemente der 4. bis 7. Gruppe Anionen bilden, d. h. also die, die 1—4 Stellen vor einem Edelgase stehen. Die Elemente, der 1.—3. Gruppe dagegen bilden unlösliche Metallphasen mit Atomgitter. Bei den Anionenbildnern finden sich nicht nur Atomionen (z. B. S^{2-} , As^{3-}) usw., sondern darüber hinaus auch „Polyanionen“, wie z. B. As_3^{3-} , As_5^{3-} , As_7^{3-} . Beim Zinn und Blei finden sich sogar nur diese Polyanionen (Sn_9^{4-} bzw. Pb_7^{4-} und Pb_9^{4-}); bei diesen an der Grenze stehenden Elementen muß also unter diesen Versuchsbedingungen eine „Stabilisierung“ des Sn^{4-} - bzw. Pb^{4-} -Ions durch Komplexbildung stattfinden.

Vergleicht man die Zusammensetzung der in flüssigem Ammoniak gebildeten Verbindungen mit den durch thermische Analyse im lösungsmittelfreien Zustande festgestellten, so ergibt sich bei den Chalkogeniden im wesentlichen Übereinstimmung. Dagegen finden sich in der 5. und namentlich in der 4. Gruppe wesentliche Abweichungen. Hier spielt also das Lösungsmittel eine wesentliche Rolle. Es ließ sich nun zeigen, daß die in den Verbindungen vorhandenen „Ammoniakate“, z. B. der Polyplumbide, auch im festen Zustande gewonnen werden können. Entzieht man ihnen aber das Ammoniak, z. B. durch thermischen Abbau, so macht sich die „kontrapolarisierende“ Wirkung der Kationen, die jetzt nicht mehr durch die NH_3 -Moleküle abgeschirmt sind, auf die Polyanionen bemerkbar und es bilden sich Legierungsphasen, in denen keine Polyanionen mehr vorhanden sind. In der dann entstehenden β -Phase des Systems Na/Pb liegt, wie die eingehende röntgenographische Untersuchung zeigte, ein Koordinationsgitter vor, nämlich ein Substitutionsmischkristall einer nicht existierenden Verbindung $NaPb_3$, in der ein kleiner Teil der Pb-Atome durch Na ersetzt ist. In dieser $NaPb_3$ -Struktur sind (analog wie beim $AuCu_3$) die Ecken der Elementarzelle durch Na, die Flächenmitten durch Pb besetzt.

In dieser Arbeit findet sich zum ersten Male die experimentelle Methode, die die späteren Arbeiten ZINTL's auf allen Gebieten beherrscht, nämlich die Untersuchung mit Röntgenstrahlen. Wesentlich für deren Anwendung auf so empfindliche Stoffe war die Aus-

bildung einer Methodik, um die Substanzen so zur Untersuchung zu bringen, daß eine Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit ausgeschlossen war. In der Entwicklung solcher Methoden war ZINTL Meister. Eine Anordnung findet sich in der dritten Mitteilung dieser Reihe; in späteren wurden sie noch verbessert.

Weitere Arbeiten ZINTL's auf dem Gebiet der Legierungen dienten dazu, die bisher gewonnenen Ergebnisse zu vertiefen und zu erweitern. So wurden die Polyantimonide und Wismutide¹⁾ näher untersucht. Ferner wurde festgestellt, daß auch Ge zur Bildung von Polyanionen in flüssigem Ammoniak befähigt ist, nicht dagegen Ga und In²⁾. Die Grenze ist also unter diesen Versuchsbedingungen schärfer, als man es bei dem sonst allmählichen Übergang von den Nichtmetallen zu den Metallen wohl zunächst erwartet hätte.

Die weitere Verfolgung der hier angeschnittenen Probleme führte zu der Frage: Wie unterscheiden sich salzartige und intermetallische Phasen in ihrem Gitterbau? Gibt es Strukturen, die für die beiden Typen von Verbindungen charakteristisch sind? Diese Untersuchungen führten zu der Erkenntnis, daß es offensichtlich in der Tat gewisse Strukturen gibt, die ganz überwiegend bei „nichtmetallischen“ Verbindungen mit streng stöchiometrischer Zusammensetzung auftreten [NaCl, ZnS, CaF₂³), TiO₂), A- u. C-Typen der Sesquioxide und die entsprechenden Antiformen⁴⁾]; diese finden sich fast nur bei solchen Verbindungen, die als Anionen Elemente besitzen, die 1—4 Stellen vor den Edelgasen stehen. Die „echten Metalle“ dagegen bilden auch mit den unedlen Metallen typische Legierungsstrukturen, bei denen die Ausbildung von Kationen und Anionen durch vollständigen Elektronenaustausch nicht anzunehmen ist und bei denen die Homogenitätsgebiete der einzelnen Phasen oft eine erhebliche Breite besitzen.

Als Beleg für dieses Ergebnis seien zwei Tabellen angeführt, die zuerst von E. ZINTL und E. HUSEMANN⁵⁾ und E. ZINTL und G. BRAUER⁶⁾ angegeben und später, zum Teil ergänzt, von E. ZINTL in einer zusammenfassenden Darstellung⁷⁾ mitgeteilt wurden.

¹⁾ E. ZINTL u. W. DULLENKOPF, Z. physik. Chem., Abt. B **16** (1932), 183.

²⁾ E. ZINTL u. H. KAISER, Z. anorg. allg. Chem. **211** (1933), 113.

³⁾ Vgl. aber S. 10.

⁴⁾ ZINTL rechnet zu diesen bei nichtmetallischen Verbindungen bevorzugten Strukturen auch den NiAs-Typ. Das ist jedoch wohl kaum richtig; denn dieser Typ kommt vor allem bei halbmetallischen Verbindungen mit keineswegs stöchiometrischer Zusammensetzung vor.

⁵⁾ E. ZINTL u. E. HUSEMANN, Z. physik. Chem., Abt. B **21** (1933), 138.

⁶⁾ E. ZINTL u. G. BRAUER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **41** (1935), 297.

⁷⁾ E. ZINTL, Angew. Chem. **52** (1939), 1.

Tabelle 1
Zusammensetzung und Konstitution von Magnesiumverbindungen

I	II	III	IV	V	VI	VII
Echte Metalle			Anionenbildner			
		Mg/Al (β , γ , δ)	Mg ₂ Si	Mg ₃ N ₂	MgO	MgF ₂
Mg ₂ Cu	MgZn	Mg ₅ Ga ₂	Mg ₂ Ge	Mg ₃ P ₂	MgS	MgCl ₂
MgCu ₂	MgZn ₂	Mg ₂ Ga		Mg ₃ As ₂	MgSe	MgBr ₂
	Mg ₂ Zn ₁₁	MgGa				
		MgGa ₂				
Mg ₃ Ag	Mg ₃ Cd	Mg ₅ In ₂	Mg ₂ Sn	Mg ₃ Sb ₂	MgTe	MgJ ₂
MgAg	MgCd ₃	Mg ₂ In				
		MgIn				
		MgIn ₃				
Mg ₃ Au	Mg ₃ Hg	Mg ₅ Tl ₂	Mg ₂ Pb	Mg ₃ Bi ₂		
Mg ₅ Au ₂	Mg ₂ Hg	Mg ₂ Tl				
Mg ₂ Au	MgHg	MgTl				
MgAu	MgHg ₂					
Legierungsstrukturen			Valenzmäßig zusammengesetzte Verbindungen mit „nichtmetallischen“ Strukturen			

Tabelle 2
Lithiumreichste Verbindungen
der Elemente 1—7 Stellen vor den Edelgasen

I	II	III	IV	V	VI	VII
Echte Metalle			Anionenbildner			
Li ₃ Ag	LiZn	LiIn	(Li ₄ Sn)	Li ₃ As	Li ₂ Se	LiBr
	Li ₃ Cd	Li ₄ Tl	(Li ₄ Pb)	Li ₃ Sb	Li ₂ Te	LiJ
	Li ₆ Hg			Li ₃ Bi		
			?	LaF ₃ - oder BiF ₃ -Typ	CaF ₂ - Typ	NaCl- Typ
Legierungsstrukturen			Valenzmäßig zusammengesetzte Verbindungen mit „nichtmetallischen“ Strukturen			

Um zu Übersichten der genannten Art zu kommen, waren freilich eine große Anzahl von Strukturbestimmungen erforderlich. Genannt seien zunächst die wichtigsten von denen, die die „nichtmetallischen Strukturen“ betreffen.

Mit A. HARDER¹⁾ wurden die Strukturen der Alkalihydride bestimmt, die sämtlich Kochsalzstruktur besitzen. Bemerkenswert ist hier der Befund, daß der Radius des H⁻-Ions in den Hydriden auch

¹⁾ E. ZINTL u. A. HARDER, Z. physik. Chem., Abt. B 14 (1931), 265; 28 (1935), 478.

nicht annähernd konstant ist, sondern vom CsH (1,54) zum LiH (1,26) stark abnimmt. Die Gitterkonstante von LiD ist um 0,5% kleiner als die von LiH. Auch bei den Erdalkalihydriden¹⁾ besitzen die Metallionen eine verhältnismäßig einfache Anordnung. Da man auch hier die Lage der H⁻-Ionen durch Abstandsbetrachtungen leidlich sicher festlegen kann, läßt sich aussagen, daß ein Übergang von der CaF₂-Struktur zum Schichtengitter vorliegt. Zu betonen ist, daß — entgegen den Behauptungen anderer Forscher — das Gesetz der konstanten Proportionen streng erfüllt ist. Die Feststellung war von Bedeutung; sie bewies, daß die ZINTL'schen Anschauungen über den Übergang von den nichtmetallischen zu den Legierungsphasen auch für die Hydride gelten.

Für die Strukturen der von ZINTL und Mitarbeitern untersuchten Alkalimetallchalkogenide ergaben sich durchweg Anti-CaF₂-Typen²⁾. Von sonstigen Verbindungen mit X²⁻-Ionen ist vor allem die Untersuchung des Siliciumdisulfids zu nennen, für das eine der in der anorganischen Chemie nicht so sehr häufigen Fadenstrukturen gefunden wurde³⁾.

Strukturen von Verbindungen mit X³⁻-Ionen waren vor ZINTL nur für wenige Verbindungen ermittelt worden. Für die Verbindungen des Magnesiums mit Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut fanden E. ZINTL u. E. HUSEMANN⁴⁾ Antiisomorphie mit den Sesquioxid-Strukturen: Mg₃P₂ und Mg₃As₂ sind kubisch und entsprechen den C-Typen der Oxyde; die trigonalen Strukturen von Mg₃Sb₂ und Mg₃Bi₂ sind antiisomorph mit den A-Sesquioxiden. Weiterhin wurde mit G. BRAUER⁵⁾ die Struktur von Lithiumnitrid aufgeklärt, die sich in einfacher Weise aus der CsCl-Struktur ableiten läßt⁵⁾. Schließlich konnte von G. BRAUER u. E. ZINTL⁶⁾ bei den anderen Alkaliverbindungen noch ein neuer M₃X-Typ, der Na₃As-

¹⁾ E. ZINTL u. A. HARDER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **41** (1935), 33.

²⁾ E. ZINTL u. H. H. v. BAUMBACH, Z. anorg. allg. Chem. **198** (1931), 88; E. ZINTL, A. HARDER u. B. DAUTH, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **40** (1934), 588.

³⁾ E. ZINTL u. K. LOOSEN, Z. physik. Chem., Abt. A **174** (1935), 301; unabhängig davon wurde das SiS₂ auch von W. BÜSSEM, H. FISCHER u. E. GRUNER, Naturwiss. **23** (1935), 740 aufgeklärt.

⁴⁾ E. ZINTL u. E. HUSEMANN, Z. physik. Chem., Abt. B **21** (1933) 138; die Struktur von Mg₃P₂ ist unabhängig von M. v. STACKELBERG [Angew. Chem. **46** (1933), 23] bestimmt worden.

⁵⁾ E. ZINTL u. G. BRAUER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **41** (1935), 102.

⁶⁾ G. BRAUER u. E. ZINTL, Z. physik. Chem., Abt. B **37** (1937), 323.

Typ aufgeklärt werden. Es handelt sich um ein Gitter, das der „Idealstruktur“ des Tysonits antiisomorph ist; von dieser Idealstruktur weicht die tatsächlich aufgefundene Konstitution der Lanthaniden-Trifluoride etwas ab. In dieser Struktur kristallisieren: K_3As , K_3Sb , K_3Bi ; Na_3P , Na_3As , Na_3Sb , Na_3Bi ; Li_3P , Li_3As , $\alpha-Li_3Sb$. $\beta-Li_3Sb$ bildet ebenso wie Li_3Bi eine kubische (Cu_3Al)-Struktur. Auch bei diesen Verbindungen sind die Anionenradien erheblich von der Größe des Kations abhängig.

Besonders interessant sind die Verbindungen mit X^{4-} -Ionen, weil sich hier die Frage erhebt, wie weit diese hohe negative Ladung realisiert werden kann. Es gibt tatsächlich Strukturen mit X^{4-} -Ionen; es sind dies die Magnesiumverbindungen, die Anti- CaF_2 -Struktur besitzen¹⁾. Andererseits konnte für die Natriumverbindungen von Pb und Sn gezeigt werden, daß der Na-reichsten Phase nicht, wie bisher angenommen, die Zusammensetzung Na_4X , sondern $Na_{15}Pb_4$ bzw. $Na_{15}Sn_4$ ($Cu_{15}Si_4$ -Struktur) zukommt²⁾. ZINTL und HARDER führen dies darauf zurück, daß die Na^+ -Ionen offensichtlich die volle negative Ladung der stark polarisierbaren Ionen Sn^{4-} bzw. Pb^{4-} nicht erzwingen können. Der 4fach negativ geladene Zustand sei bei diesen Elementen ein Grenzfall, der möglich ist (Mg_2X -Verbindungen), jedoch nicht in allen Fällen erreicht wird. Dieses Beispiel der Na-Verbindungen zeigt deutlich, daß man sich hier an der Grenze befindet, bei dem die „nichtmetallische Struktur“ gerade eben noch stabil ist.

Andererseits ist es in besonders gelagerten Fällen möglich, daß die Grenze überschritten wird. Nach C. D. WEST und A. W. PETERSON³⁾ kristallisiert nämlich auch $AuAl_2$ im CaF_2 -Typ, d. h. in einer typisch salzartigen Struktur. Es zeigte sich, daß es noch eine Reihe verwandter Verbindungen mit dieser Struktur gibt, nämlich $AuGa_2$, $AuIn_2$, $PtAl_2$, $PtGa_2$ und $PtIn_2$ ⁴⁾. Bei diesen AB_2 -Legierungen, die sämtlich farbig sind, besteht ein ganz besonders strenges Auswahlprinzip. Die A-Komponente ist stets Au oder Pt, als B-Komponente kommen nur Elemente der 3. Gruppe in Frage, die zwar in der Regel keine Anionen bilden, aber immerhin den Anionenbildnern der 4. Gruppe benachbart sind.

¹⁾ E. ZINTL u. H. KAISER, Z. anorg. allg. Chem. **211** (1933) 113; daß die Verbindungen streng stöchiometrisch zusammengesetzt sind, ist neuerdings von W. KLEMM u. H. WESTLINNING [Z. anorg. allg. Chem. **245** (1941), 365] gezeigt worden.

²⁾ E. ZINTL u. A. HARDER, Z. physik. Chem., Abt. B **34** (1936), 238.

³⁾ C. D. WEST u. A. W. PETERSON, Z. Kryst. A **88** (1934), 93.

⁴⁾ E. ZINTL, A. HARDER u. W. HAUCKE, Z. physik. Chem., Abt. B **35** (1937), 354.

Mit diesen Untersuchungen über die „nichtmetallischen“ Strukturen war für die eine Seite der Fragestellung nach dem Übergang der salzartigen in die intermetallischen Strukturen wertvolles neues Material beigebracht. Es blieb die andere Frage: Welches sind denn nun eigentlich die typisch metallischen Strukturen und welches sind die Faktoren, die ihren Aufbau bedingen? Hier stand schon ein großes Erfahrungsmaterial zur Verfügung und auch schon eine erste Gesetzmäßigkeit, nämlich die Regel von HUME-ROTHERY und WESTGREN-PHRAGMÉN, daß nämlich bestimmte Strukturen dann auftreten, wenn die „Valenzelektronenkonzentration“ einen ganz bestimmten Wert besitzt. Was aber vor allem fehlte, waren die experimentell schwer zu handhabenden Legierungen unedler Metalle. Hier hat ZINTL mit seinen Mitarbeitern ein großes Tatsachenmaterial geschaffen und einige wichtige neue Gesetzmäßigkeiten erkannt. ZINTL hat über dieses Gebiet selbst zusammenfassend berichtet, als ihm 1938 die LIEBIG-Gedenkmünze des Vereins Deutscher Chemiker überreicht wurde.

Auf diese Untersuchungen in allen Einzelheiten einzugehen, ist nicht möglich; doch seien einige charakteristische Ergebnisse herausgestellt:

Die Strukturbestimmungen führten bei vielen Verbindungen zu Gitteranordnungen, die bereits bekannt waren. Jedoch wurden bei den Legierungen auch einige neue Strukturtypen aufgefunden. Die beiden wichtigsten sind:

1. Die Na-Tl-Struktur¹⁾. In ihr besetzt jede Atomart ein Diamantgitter; die beiden Teulgitter sind um eine halbe Kantenlänge verschoben. Für sie wurden zahlreiche Beispiele gefunden, nämlich außer dem NaTl selbst: LiZn, LiCd, LiGa, LiIn²⁾; NaIn³⁾, LiAl⁴⁾.

2. Die NaZn₁₃-Struktur⁵⁾. Diese recht verwickelte Struktur ist ebenfalls kubisch; sie enthält 12 Atome in der Elementarzelle. Auffällig ist, daß jedes Alkaliatom von 24 gleichweit entfernten Zn- oder Cd-Atomen umgeben ist. Beispiele sind außer NaZn₁₃: KZn₁₃, KCd₁₃, RbCd₁₃, CsCd₁₃.

¹⁾ E. ZINTL u. W. DULLENKOPF, Z. physik. Chem., Abt. B **16** (1932), 195.

²⁾ E. ZINTL u. G. BRAUER, Z. physik. Chem., Abt. B **20** (1933), 245.

³⁾ E. ZINTL u. S. NEUMAYR, Z. physik. Chem., Abt. B **20** (1933), 272.

⁴⁾ E. ZINTL u. G. WOLTERSDORF, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **41** (1935), 876.

⁵⁾ E. ZINTL u. W. HAUCKE, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **44** (1938), 104. Unabhängig davon wurde die Struktur von J. A. A. KETELAAR, J. chem. Physics **5** (1937), 668 aufgeklärt.

Ferner wären hier zu nennen die CuGa₂-Struktur¹⁾, ein tetragonales Schichtengitter, die hexagonale PtTl-Struktur²⁾ sowie einige weitere Strukturen, die noch nicht in allen Einzelheiten aufgeklärt sind.

Einige schon bekannte Strukturen erweisen sich bei den von ZINTL untersuchten Systemen als recht verbreitet; es waren dies:

1. der β -Messing-Typ (kubisch raumzentriert): LiAg, LiHg, LiTl, MgTl, CaTl, SrTl³⁾.

2. Die Cu₃Au(NaPb₃)-Struktur: NaPb₃ (wobei ein Teil der Pb-Plätze durch Na besetzt ist), CaPb₃, SrPb₃, CePb₃, CaTl₃, CaSn₃, CeSn₃^{4, 5)}.

Unter den Ergebnissen allgemeiner Natur, die sich aus den ZINTL'schen Untersuchungen der Legierungsphasen ergeben, seien folgende als besonders wichtig hervorgehoben⁶⁾:

1. Bei den Legierungen mit β -Messing-, NaTl- und Cu₃Au-Struktur gilt die Regel von HUME-ROTHERY dann nicht, wenn sehr unedle Metalle am Aufbau der Verbindungen beteiligt sind. Diese Regel ist also auf ganz bestimmte, im Periodischen System streng abgrenzbare Elementgruppen beschränkt.

2. Ferner ergab sich, daß die Atomradien von so unedlen Metallen in Legierungen meist kleiner sind als in den Metallen selbst, namentlich dann, wenn sie mit edlen Metallen verbunden sind. Hier kommt ZINTL auf Grund der Untersuchung der Abstände zu ähnlichen Ergebnissen, wie sie W. BILTZ bei seinen umfassenden und systematischen Betrachtungen zur Volumchemie erhalten hat. Es gibt allerdings auch Fälle (z. B. NaZn₁₃), in denen der Abstand Na-Zn deutlich größer ist, als es der Summe der Atomradien der beiden Elemente entspricht.

3. Die letztgenannten Verbindungen zeigen nun, wie Tabelle 3 zeigt, ein Verhalten, in dem ZINTL einen Schlüssel zum Verständnis

¹⁾ E. ZINTL u. O. TREUSCH, Z. physik. Chem., Abt. B **34** (1936), 225.

²⁾ E. ZINTL u. A. HARDER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **41** (1935), 767.

³⁾ E. ZINTL u. G. BRAUER, Z. physik. Chem., Abt. B **20** (1933), 245.

⁴⁾ E. ZINTL u. S. NEUMAYR, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **39** (1933), 86.

⁵⁾ Ganz ähnlich kristallisiert Li₃Cd, nur liegt hier eine statistische Verteilung vor; vgl. E. ZINTL u. A. SCHNEIDER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **41** (1935), 294.

⁶⁾ Vgl. hierzu die Zusammenfassung von E. ZINTL, Angew. Chem. **52** (1939), 1.

derartiger Erscheinungen sieht und das ihn in seiner weiteren Ausgestaltung zu einem neuen Aufbauprinzip¹⁾ für gewisse intermetallische Phasen führt.

Tabelle 3
Gitterkonstanten von AB_{13} -Strukturen

NaZn ₁₃	12,27	KCd ₁₃	13,77
KZn ₁₃	12,36	RbCd ₁₃	13,88
CaZn ₁₃	12,13	CsCd ₁₃	13,89
SrZn ₁₃	12,22		
BaZn ₁₃	12,33		

Wie die Tabelle 3 zeigt, sind die Gitterkonstanten in erster Näherung von der Größe der Alkali- bzw. Erdalkaliatome unabhängig. Dies führt zu der Vorstellung eines aus Zn- bzw. Cd-Atomen gebildeten Gerüstes, das gleichsam die „tragende Konstruktion“ des Kristallgebäudes darstellt; in die Lücken sind dann die unedlen Atome eingelagert.

Noch übersichtlicher liegen die Verhältnisse beim NaTl-Typ, der, wie schon S. 11 hervorgehoben wurde, aus zwei ineinander gestellten Diamantgittern besteht. Nimmt man bei den Verbindungen LiAl, LiGa, LiZn, NaIn und NaTl an, daß jeweils ein Elektron vom Li bzw. Na auf den zweiten Verbindungspartner übergegangen ist, so besäßen die Al⁻-, Ga⁻-, In⁻ und Tl⁻-Teilchen die Elektronenkonfiguration der neutralen Atome Si, Ge usw. und würden wie diese ein Diamantgitter bilden. In die Lücken dieses Gitters wären dann die Li⁺- bzw. Na⁺-Ionen eingebaut. So erklärt sich, daß die Alkaliatome mit stark verkleinertem Radius in diesen Gittern sitzen.

Sehr interessant ist, daß auch LiZn und LiCd diese NaTl-Struktur besitzen; denn Zn⁻- und Cd⁻-Teilchen besitzen nicht 4, sondern nur 3 Elektronen. Hier wären demnach die Elektronenniveaus des Diamantgitters aus Zn⁻ bzw. Cd⁻ nur unvollständig besetzt. ZINTL sagt daher für diese Verbindungen, die im Gegensatz zu den anderen nicht farblos, sondern rot sind, Paramagnetismus voraus, was allerdings noch nicht geprüft ist.

Etwas anders würden die Verhältnisse bei CaZn₂ liegen, bei denen die Zn⁻-Ionen eine Art Graphitstruktur bilden; auch hier wären magnetische Messungen von Interesse.

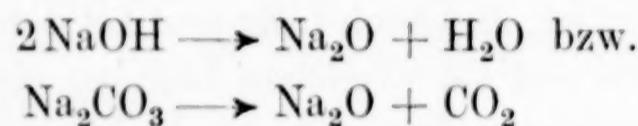
¹⁾ E. ZINTL weist [Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 41 (1935) 876] darauf hin, daß diese Gedanken eine Weiterentwicklung von F. LAVES entwickelter Vorstellungen sind [vgl. F. LAVES, Z. Kryst. 73 (1930), 202, 275; Z. physik. Chem., Abt. B 22 (1933), 114].

Der Gedanke solcher tragenden Teilstrukturen mit einem in sich abgeschlossenen System von Atombindungen erinnert an das Verhalten mancher Silikate. Man wird diesen Gedanken für die Deutung der Aufbauprinzipien auch anderer Klassen von Legierungsphasen zu betrachten haben.

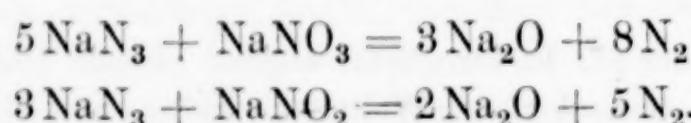
III. Probleme des Aufbaus salzartiger Verbindungen

Die Untersuchung ZINTL's über den Aufbau salzartiger Verbindungen greifen zum Teil so eng auf die Probleme der Legierungen hinüber, insbesondere auf den Übergang von den „nichtmetallischen“ zu den Legierungsphasen, daß eine Trennung nicht immer möglich ist. Aus diesem Grunde ist die Besprechung der Arbeiten über Hydride, Chalkogenide und Verbindungen mit X^{3-} - und X^{4-} -Ionen bereits vorweggenommen worden (vgl. S. 8—10). Aber auch darüber hinaus bleibt noch eine Anzahl von Untersuchungen bestehen, die Strukturfragen der Chemie der salzartigen Verbindungen betreffen.

ZINTL fragte sich: Gibt es wirklich nur die Sauerstoffkomplexe von Nichtmetallen, die wir aus den Säuren kennen, oder liegt es nur an den experimentellen Bedingungen, wenn man bisher Komplexe mit höheren Koordinationszahlen nicht erhalten hat? Bisher war man zur Darstellung von Salzen der Sauerstoffsäuren entweder von wäßrigen Lösungen oder aber von den Hydroxyden bzw. Carbonaten ausgegangen. Demgegenüber bringt die Verwendung von Na_2O den großen Vorteil, daß man bei der Salzbildung die Energie für die Reaktionen



nicht aufzubringen hat. Man kann also bei der Verwendung von Na_2O hoffen, auch noch solche Salze zu fassen, die sich bei der Verwendung von $NaOH$ bzw. Na_2CO_3 nicht bilden. Nun ist Natriumoxyd allerdings ein recht schwer herzstellender Stoff. E. ZINTL und H. H. v. BAUMBACH¹⁾ hatten jedoch schon früher ein elegantes Verfahren zur Darstellung dieses Oxyds aus Azid und Nitrat bzw. Nitrit entwickelt, das durch folgende Gleichungen beschrieben wird:



¹⁾ E. ZINTL u. H. H. v. BAUMBACH, Z. anorg. allg. Chem. 198 (1931), 88.

In einem seinem verehrten Lehrer HÖNIGSCHMID gewidmeten Festheft beschreibt nun ZINTL¹⁾ die in einer wiederum meisterhaft durchgeführten Untersuchung erhaltenen Ergebnisse, die bei der Einwirkung von Na_2O auf verschiedene Salze erhalten wurden. Die Prüfung der Gemische nach dem Erhitzen erfolgte röntgenographisch. Es wurde in der Tat eine ganze Reihe von bisher unbekannten „Orthosalzen“ erhalten, nämlich: Na_3AgO_2 , Na_4BeO_3 , Na_3BO_3 , Na_5AlO_4 , Na_4SiO_4 , Na_4SnO_4 , Na_4PbO_4 und $\text{Na}_4\text{PbO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{O}$, Na_3NO_4 , Na_3NO_3 , $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{Na}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{Na}_2\text{O}$, Na_6TeO_6 , Na_5JO_6 . Ein Verständnis dieser Ergebnisse ist, wie in der Arbeit gezeigt wird, weitgehend durch elektrostatische Betrachtungen zu erreichen. Weiterhin wird hierbei auch das Problem der glasbildenden Oxyde behandelt. Es wird gezeigt, daß mit steigenden e/r -Werten des positiven Ions die „salzartigen“ Oxyde mit Koordinationsgittern über die „glasbildenden“ Oxyde mit Makromolekülstruktur in die „leichtflüchtigen“ Oxyde mit Molekülgittern übergehen.

Diese Untersuchung wurde später ergänzt durch eine eingehende Studie über die Bildungsweisen von Na_5JO_6 ²⁾ sowie durch die Darstellung eines Natriumwismutats definierter Zusammensetzung (Na_3BiO_4 bzw. $\text{Na}_3\text{BiO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{O}$) mit quantitativ 5-wertigem Wismut³⁾. Schließlich ist in diesem Zusammenhang eine Untersuchung über die Existenz der von W. BILTZ vermuteten Orthosalpetersäure zu nennen, die jedoch zu keinem bündigen Ergebnis führte⁴⁾.

Das zweite Problem, das ZINTL auf dem Gebiet salzartiger Verbindungen beschäftigte, war die Bildung von Oxyden, die trotz verwickelter Zusammensetzung infolge statistischer Verteilung verschiedener Metallionen auf gleichwertige Gitterplätze eine einfache Struktur besitzen. Als ein besonders einfaches Gitter wurde das NaCl -Gitter gewählt; daß in diesem auch Doppeloxyde kristallisieren können, bei denen man aus chemischen Gesichtspunkten eine so einfache Struktur nicht vermutet hätte, war von anderer Seite für LiFeO_2 und Li_2TiO_3 bereits nachgewiesen worden. Als zwei neue Vertreter entdeckten E. ZINTL und W. MORAWIETZ⁵⁾ das Na_2CeO_3 und

¹⁾ E. ZINTL u. W. MORAWIETZ, Z. anorg. allg. Chem. **236** (1938), 372; vorl. Mittg. Naturwiss. **23** (1935), 197.

²⁾ E. ZINTL u. W. MORAWIETZ, Z. anorg. allg. Chem. **245** (1940), 20.

³⁾ E. ZINTL u. K. SCHEINER, Z. anorg. allg. Chem. **245** (1940), 32.

⁴⁾ E. ZINTL u. W. HAUCKE, Z. physik. Chem., Abt. A **174** (1935), 312.

⁵⁾ E. ZINTL u. W. MORAWIETZ, Z. anorg. allg. Chem. **245** (1940), 26.

Na_2PrO_3 . Es ist kennzeichnend, daß sich das Pr-Salz durch Erhitzen von Na_2O mit Pr_2O_3 im Sauerstoffstrom bildet; in dem Salz ist also Pr(IV) wesentlich beständiger als in dem einfachen Oxyd. Bemerkenswert ist, daß NaLaO_2 keine Kochsalzstruktur besitzt; das Radienverhältnis (1,24) ist hier wohl von 1 bereits zu stark verschieden.

Das dritte Problem schließlich war die Frage, wie weit einzelne Gitter auch bei nur teilweiser Besetzung der Gitterpunkte beständig sein können. Als Beispiel gewählt wurde das Fluoritgitter. Zunächst wurde geprüft¹⁾, ob die schon von V. M. GOLDSCHMIDT festgestellte Tatsache, daß Mischkristalle von CaF_2 und YF_3 Flußspatgitter besitzen, tatsächlich darauf beruht, daß die überzähligen F^- -Ionen auf Zwischengitterplätzen untergebracht sind oder ob nicht vielleicht ein unvollständig besetztes Kationengitter vorhanden ist. Die Untersuchung bestätigte die Annahme GOLDSCHMIDT's. Sie zeigte das gleiche für erstmalig hergestellte Mischkristalle aus SrF_2 und LaF_3 sowie aus CaF_2 und ThF_4 . In einer Untersuchung von Mischkristallen aus CeO_2 und La_2O_3 ²⁾ wurde ferner gezeigt, daß das CaF_2 -Gitter auch bei einer nur teilweisen Besetzung der Anionenplätze beständig bleibt. Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß beim Fluoritgitter — im Gegensatz zu vielen anderen Gittern — stets die Kationenplätze voll besetzt sind, während das Gitter gegen eine nur teilweise Besetzung der Anionenplätze „tolerant“ ist und auch überzählige Anionen in Hohlräumen (unter Umständen bekanntlich bis zum Verhältnis 1:3, vgl. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{J}_3$ oder BiF_3 !) aufnehmen kann. Die geplante Übertragung dieser Versuche auf das Anti-Fluoritgitter konnte leider nicht mehr durchgeführt werden.

In diesen Zusammenhang gehört auch das mit W. MORAWIETZ³⁾ erhaltene, für die Technik wichtige Ergebnis, daß die auffällige Mischkristallbildung zwischen Tonerde und Kryolith eine Folge der Ähnlichkeit der Ionenradien ist. Man erkennt dies leicht, wenn man die Formeln Na_3AlF_6 und Al_3AlO_6 vergleicht: Die Fluorionen des Kryolithgitters werden zum Teil durch die Sauerstoffionen ersetzt. Ob freilich auch die Al^{3+} -Ionen auf die Plätze der Na^+ -Ionen treten, konnte noch nicht entschieden werden.

¹⁾ E. ZINTL u. A. UDGÅRD, Z. anorg. allg. Chem. **240** (1939), 150.

²⁾ E. ZINTL u. U. CROATTO, Z. anorg. allg. Chem. **242** (1939), 79.

³⁾ E. ZINTL u. W. MORAWIETZ, Z. anorg. allg. Chem. **240** (1939), 145.

IV. Weitere Untersuchungen ZINTL's

So streng und diszipliniert ZINTL's Arbeiten nach einem von großen Gesichtspunkten geleiteten Plan durchgeführt wurden, so drängte ihn sein reicher wissenschaftlicher Geist doch auch des öfteren zu Fragestellungen, die abseits dieser Hauptlinien lagen. Viel beachtet wurde eine Jugendarbeit¹⁾, in der die Frage geprüft wurde, ob die tiefe Farbe von Stoffen wie Pb_3O_4 mit Pb^{2+} - und Pb^{4+} -Ionen durch ein Oszillieren der Ladungen bedingt ist. Wenn dies der Fall ist, so mußte nach ZINTL's Annahme bei der Zerlegung eines $Pb_2O_3 \cdot 3H_2O$ -Präparates, das aus radioaktiv indiziertem Plumbit und inaktivem Plumbat hergestellt war, ein Teil des Pb(IV) radioaktiv geworden sein. Das war nicht der Fall, und ZINTL schließt daraus, daß im $Pb_2O_3 \cdot 3H_2O$ ein oszillierender Austausch der Oxydationsstufe im Molekül unter dem Einfluß des Lichtes nicht stattfindet. Meines Erachtens würde ZINTL heute eine solche Schlußfolgerung nicht mehr in vollem Umfange aufrecht erhalten und mit einer Deutung solcher tiefen Farben im Sinne der „Mesomerie“ einverstanden sein; es würde aber zu weit führen, hier näher auf diese Frage einzugehen.

Noch eine weitere schöne Untersuchung²⁾ stammt aus der Münchener Zeit: Durch Einwirkung von Na, das in flüssigem Ammoniak gelöst ist, auf $NaNO_2$ wurde das Na-Salz einer Stickstoffsauerstoffsäure der Bruttoformel H_2NO_2 (nach der heutigen Nomenklatur „Nitroxylsäure“) erhalten³⁾. Ob diese Säure monomolekular ist oder nicht, konnte noch nicht entschieden werden; die hierfür wichtige magnetische Untersuchung, auf deren Bedeutung ZINTL schon 1927 hingewiesen hatte, wird zur Zeit in Danzig durchgeführt. Später⁴⁾ wurde dann noch festgestellt, daß das schon von A. JOANNIS beschriebene Produkt der Zusammensetzung $(NaNO)_x$, das aus Stickoxyd und Natrium in flüssigem Ammoniak entsteht, mit Natriumhyponitrit nicht identisch ist. Es liegt also eine besondere Verbindung Nitrosylnatrium vor, deren Konstitution noch unbestimmt ist.

In Freiburg gelang es mit G. RIENÄCKER⁵⁾, den bestimmten Nachweis zu führen, daß sich bei der Einwirkung von Br_2 -Dampf auf

¹⁾ E. ZINTL u. A. RAUCH, Ber. dtsch. chem. Ges. **57** (1924), 1739.

²⁾ E. ZINTL u. O. KOHN, Ber. dtsch. chem. Ges. **61** (1927), 189.

³⁾ Allerdings war übersehen worden, daß diese Verbindung bereits 1917 von E. B. MAXTED [J. chem. Soc. [London] **111** (1917), 1016] beschrieben worden ist; vgl. E. ZINTL u. O. Kohn, Ber. dtsch. chem. Ges. **61** (1927), 2063.

⁴⁾ E. ZINTL u. A. HARDER, Ber. dtsch. chem. Ges. **66** (1933), 760.

⁵⁾ E. ZINTL u. G. RIENÄCKER, Ber. dtsch. chem. Ges. **63** (1930), 1098.

besonders vorbereitetes HgO in sehr geringer Menge ein Bromoxyd, vermutlich Br_2O , bildet; die Reindarstellung dieses Stoffes gelang später bekanntlich R. SCHWARZ.

In der Darmstädter Zeit wurde dann, zum Teil angeregt durch die Zusammenarbeit mit der Industrie, eine Reihe weiterer Untersuchungen außerhalb der Hauptarbeitsgebiete durchgeführt. So weist z. B. eine kurze Notiz von E. ZINTL u. H. ROESSLER¹⁾ auf die Untersuchung von Additionsreaktionen des SO_3 hin, bei denen unter anderem auch das gleichzeitig von BAUMGARTEN und THILO hergestellte $\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ erhalten wurde. Mit H. LEVERKUS²⁾ wurde das System $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{SiO}_3$ untersucht und die Frage nach den stabilen Produkten in Abhängigkeit von Mengenverhältnis, Temperatur und Wasserdampfdruck für das Gebiet von 350—500° erschöpfend beantwortet. In weiteren kleineren Untersuchungen wurde das Natrium-Monothioorthophosphat gemäß $\text{NaPO}_3 + \text{Na}_2\text{S} \rightarrow \text{Na}_3\text{PO}_3\text{S}$ hergestellt³⁾ und nachgewiesen, daß wasserfreie Na-Silicophosphate nicht existieren⁴⁾.

Von besonderer Bedeutung ist eine mit einem größeren Mitarbeiterstab in Bitterfeld durchgeführte Untersuchung über das Siliciummonoxyd⁵⁾. Zwar waren Entstehung, Flüchtigkeit und einige Eigenschaften eines Siliciumsuboxydes bereits bekannt⁶⁾ und auch hinsichtlich des noch ungeklärten Aufbaues des festen Siliciummonoxyds konnte ZINTL nichts Neues beibringen. Durchaus neu aber waren Anwendungen, insbesondere mit Rücksicht auf technische Auswirkungen. So kann man z. B. Ton nach den Gleichungen:



entkieseln. Aus Oxyden kann man Metalle gewinnen, z. B. Niob gemäß



Ferner kann man die kräftige Reduktionswirkung der Silicium-

¹⁾ E. ZINTL u. H. ROESSLER, Ber. dtsch. chem. Ges. **72** (1939), 191.

²⁾ H. LEVERKUS, Z. anorg. allg. Chem. **243** (1939), 1.

³⁾ E. ZINTL u. A. BERTRAM, Z. anorg. allg. Chem. **245** (1940), 16.

⁴⁾ E. ZINTL u. W. MORAWIETZ, Z. anorg. allg. Chem. **245** (1940), 12.

⁵⁾ E. ZINTL, W. BRÄUNING, H. L. GRUBE, W. KRINGS u. W. MORAWIETZ, Z. anorg. allg. Chem. **245** (1940), 1.

⁶⁾ Vgl. u. a. W. BILTZ u. P. EHRLICH, Naturwiss. **26** (1938), 188.

monoxyd-Präparate ausnutzen. So kann man z. B. aus einer briquetierten Mischung von gebranntem Dolomit, Kalk und Siliciummonoxyd gemäß der Gleichung:



praktisch quantitativ Magnesium gewinnen. In entsprechender Weise entsteht aus Zinkoxyd Zink, aus Phosphaten Phosphor. Man sieht, daß sich hier ganz neue metallurgische Möglichkeiten ergeben.

Auch beim Bor wurde die Darstellbarkeit eines gasförmigen Monoxys BO (durch Erhitzen von B und ZrO_2 im Vakuum auf 1800°) erwiesen¹⁾.

Schließlich wäre noch zu erwähnen, daß ZINTL seine großen analytischen Erfahrungen gelegentlich zur Lösung von analytischen Sonderaufgaben zur Verfügung gestellt hat, die besonders anspruchsvoll waren²⁾. Als Einzelarbeiten auf potentiometrischem Gebiet seien noch die Untersuchungen über die Reduktion von Ru-Salzlösungen³⁾ sowie über die Chinhydron-Elektrode in flüssigem Ammoniak genannt⁴⁾.

Überblickt man die wissenschaftlichen Leistungen ZINTL's, so erkennt man, in welch vielseitiger Weise er die anorganische Chemie befruchtet hat. Das Hauptproblem war für ihn die Chemie der festen Stoffe, also das Gebiet, das in den letzten Jahrzehnten immer mehr in den Vordergrund der anorganisch-chemischen Forschung gerückt ist. Daß sich ZINTL zur Lösung dieser Aufgaben der röntgenographischen Methode bediente, war naheliegend. Daß er die verschiedenen Auswertungsmethoden souverän beherrschte, wie kaum ein Chemiker sonst, zeigt seine Gediegenheit und Gründlichkeit. Sein besonderes Verdienst auf diesem Gebiet aber liegt darin, daß er gezeigt hat, wie die Schwierigkeiten zu überwinden sind, die aus chemischen Gründen der röntgenographischen Untersuchung vieler Stoffe entgegenstehen; die hier von ihm entwickelten Methoden sind

¹⁾ E. ZINTL, W. MORAWIETZ u. E. GASTINGER, Z. anorg. allg. Chem. **245** (1940), 8.

²⁾ E. SCHMIDT, K. MEINEL u. E. ZINTL, Ber. dtsch. chem. Ges. **60** (1927), 503. — A. CISSARZ, H. SCHNEIDERHÖHN u. E. ZINTL, Metall u. Erz **27** (1930), 365.

³⁾ E. ZINTL u. P. ZAIMIS, Ber. dtsch. chem. Ges. **60** (1927), 842; **61** (1928), 2110.

⁴⁾ E. ZINTL u. S. NEUMAYR, Ber. dtsch. chem. Ges. **63** (1930), 237.

heute Allgemeingut der chemischen Laboratorien geworden. Die röntgenographische Methode war für ZINTL nie Selbstzweck; sie war ihm vielmehr Mittel, um anorganische Probleme zu lösen. Er ging, wie jeder wahre Chemiker, nicht von der Methode aus, sondern vom Stoff.

Die Problemstellungen und die Durchführung der Untersuchungen zeigen ZINTL als einen Anorganiker von großem Format. Seinen Forschungen lagen stets große und weite Fragestellungen zugrunde, die Kernfragen der anorganischen Chemie betreffen. Die Untersuchungen begannen mit präparativen Arbeiten, deren vorbildliche Durchführung die Schule HÖNIGSCHMID verrät. Die vielfachen Schwierigkeiten, die bei anorganisch-chemischen Arbeiten immer wieder auftreten, sei es wegen der Luftempfindlichkeit der Präparate, sei es wegen der Reaktion mit dem Gefäßmaterial, sei es wegen der Verflüchtigung einer Komponente, wußte er meisterhaft zu überwinden. An die Reinheitsprüfung der Substanzen wurde ein strenger Maßstab gelegt. So konnte ZINTL sich aber auch auf seine Ergebnisse stets verlassen.

Die theoretischen Vorstellungen, die ZINTL seinen Arbeiten zugrunde legte, waren denkbar einfach. Von klaren Begriffen, wie z. B. Atom- und Ionenradien, Ionenladung, Polarisierbarkeit ausgehend, strebte er klare, eindeutige Entscheidungen an; ein Herumreden um Fragen, die zur Zeit mit dem Experiment nicht zu beantworten sind, lehnte er ab. So zeichnen sich auch seine Arbeiten wie seine Vorträge durch eine klare, unmißverständliche Sprache aus. Seine Schriften wie seine Reden sind meisterhaft in der Form und in hohem Grade anregend. In ihnen spricht sich sein energisches, temperamentvolles und zielbewußtes Wesen in schöner Form aus.

Was ZINTL sehr am Herzen lag, war die Förderung seines Gebietes, der anorganischen Chemie, und die Hebung des akademischen Nachwuchses. Ich hatte des öfteren Gelegenheit, mit ihm über diese Fragen zu sprechen. Er hat mir mehrfach Pläne entwickelt, wie man die anorganische Chemie dadurch fördern könnte, daß man namentlich den akademischen Nachwuchs immer wieder auf den besonders großen Reichtum an Aufgaben hinweist, der gerade in unserer Wissenschaft vorliegt. Seine feste Überzeugung war, daß zur Aktivierung der in früheren Jahrzehnten allzu sehr vernach-

lässigten anorganischen Chemie nicht nur der Einsatz viel größerer Forschungsmittel erforderlich ist als bisher, sondern vor allem auch die Heranbildung qualifizierter Kräfte zu Forscherpersönlichkeiten. Nur in der Hand wirklicher Könner werden die großen Mittel, die man in Zukunft wird zur Verfügung stellen müssen, auch wirklich voll zur Auswirkung kommen.

Diesem Bestreben, die anorganische Chemie zu fördern, ist es auch zu verdanken, wenn er, der in Hochschule und Industrie sowieso bis aufs Äußerste angespannt war, auf die Bitte des Verlages und der anderen Herausgeber auch noch die geschäftsführende Redaktion unserer Zeitschrift übernahm, die er, wie alles, was er tat, in vorbildlicher Weise durchführte. Die Förderung der experimentellen Arbeit bezweckt auch die von ihm herausgegebene Reihe „Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis“, in der einige wertvolle Monographien erschienen sind.

So hat ZINTL der anorganischen Chemie viel gegeben. Ihm wurde das große Glück zuteil, daß er schon in jungen Jahren eine allgemeine Anerkennung seiner Leistungen fand. Er wurde abberufen, als er auf der Höhe seines Wirkens und seiner Erfolge stand. Die Antike sah dies als das höchste Glück an, das die Götter einem Helden gewähren können. Wir empfinden es als ein tragisches Geschick und müssen versuchen, einen Trost darin zu finden, daß er als Forscher und als Mensch Ansporn und Vorbild bleiben wird.

WILHELM KLEMM.

Über die Nitrososalze der Eisenreihe

Von LIVIO CAMBI¹⁾

1. Die ausgezeichneten und umfassenden Untersuchungen von W. HIEBER und Mitarb., besonders die kürzlich in dieser Zeitschrift mitgeteilten, haben zu grundsätzlichen Erkenntnissen über die chemischen Bindungen geführt, die sich zwischen dem Radikal NO und den Metallionen äußern, an die sich dieses anlagert oder an die es als angelagert aufgefaßt werden kann.

W. HIEBER und R. MARIN gelangen zu dem Schluß, daß die Nitroso-Monohalogenide des Kobalts dem dreiwertigen Kobalt zugeschrieben werden können²⁾. Ferner interpretieren W. HIEBER und R. NAST die von ihnen entdeckten Trinitroso-Monohalogenide des Eisens als Salze des vierwertigen Eisens³⁾:



Danach entfaltet jedes NO eine normale und eine koordinative Valenz, und die Zahl der NO-Radikale, die in die Nitrososalze der Eisenreihe (Fe → Co → Ni) eintreten, entspricht der Abnahme der bei diesen Metallen beobachteten maximalen Oxydationsstufe⁴⁾.

Die Einwertigkeit von Fe, Co, Ni wird zwar hinsichtlich des Halogens noch als formale Valenz angenommen; besser faßt man sie als den idealen Ausgangszustand des Metallions auf, an den dann gewissermaßen die NO-Radikale als angelagert betrachtet werden können.

Ich stelle mit lebhafter Befriedigung fest, daß die Schlußfolgerungen von W. HIEBER und Mitarbeitern mit denen übereinstimmen, zu denen ich 1929 gelangt war, als ich die Untersuchungen über Reaktionen zwischen NO und Eisenverbindungen beschrieben habe, auf die ich später noch zurückkommen werde. Ich habe damals

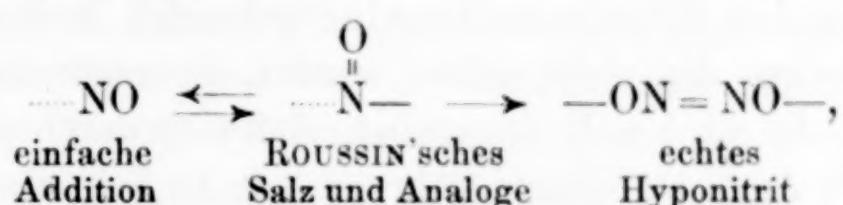
¹⁾ Übersetzt von A. HÖDL, Danzig.

²⁾ W. HIEBER u. R. MARIN, Z. anorg. allg. Chem. **240** (1939), 241.

³⁾ W. HIEBER u. R. NAST, Z. anorg. allg. Chem. **244** (1940), 23.

⁴⁾ Die Zahl unter den Symbolen Co und Fe (W. HIEBER) gibt die Zahl der 3d-Elektronen des Metallions im 3- bzw. 4-wertigen Zustand an.

die von mir festgestellten stufenweisen Umwandlungen des NO durch folgendes Schema dargestellt¹⁾:

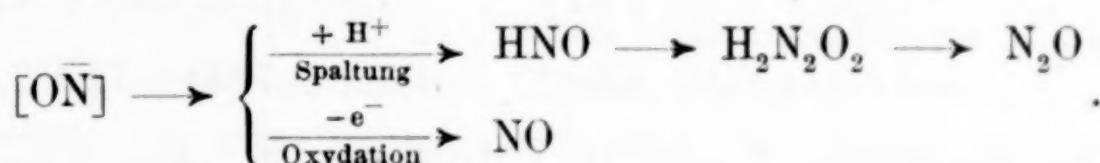


in welchem die erste Umwandlung umkehrbar sein kann, während die zweite nicht umkehrbar ist. Das Symbol $=\text{NO}$ bedeutet das-selbe wie $\rightleftharpoons \text{NO}$.

Dieses damals von mir aufgestellte Schema ergab sich aus meiner früheren Auffassung, nach der ich die NO-Radikale der Roussin'schen Salze und der Nitrososulfosalze ganz allgemein von dem Nitroxyl HNO ableitete.

2. Das Vorhergehende wirft wieder das allgemeine Problem der Nitrososalze auf. In meinen Jugendarbeiten [1907/1909²⁾] über die Spaltung der Roussin'schen Salze habe ich meine ursprüngliche Auffassung, daß es sich um Hyponitrite handele, selbst auf Grund quantitativer Untersuchungen über das Reduktionsvermögen der Salze widerlegt. Meine Schlußfolgerungen stehen daher in direktem Widerspruch zu jenen, zu welchen H. REIhlen und A. FRIEDOLSHHEIM³⁾ gelangten, die meine Untersuchung nicht berücksichtigt haben.

Das Verhalten der NO-Radikale bei der Zersetzung der Nitrososulfosalze wurde von mir an zwei Grenzfällen gedeutet, entsprechend folgenden Schemen:



Diese Deutung stützt sich auf die Reaktionen des Nitroxyls HNO, die A. ANGELI bei der Spaltung des Nitro-Hydroxylamins und der Hydroxylaminsulfonsäure aufgefunden hatte⁴⁾. Das HNO zeigt deutliches Reduktionsvermögen und charakteristische chemische Aktivität, die bei der Polymerisation zu $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ und zu N_2O verschwinden.

¹⁾ L. CAMBI u. A. CAGNASSO, Rend. Accad. Lincei **11**, II (1930), 133.

²⁾ L. CAMBI, Rend. Accad. Lincei **16**, V (1907), 542; **17**, V (1908), 202, 720; Gazz. Chimica It. **39**, I (1909), 370.

³⁾ H. REIhlen u. A. FRIEDOLSHHEIM, Liebigs Ann. Chem. **457** (1927), 71.

⁴⁾ A. ANGELI: Über einige sauerstoffhaltige Verbindungen des Stickstoffs. Samml. chem. u. chem.-technischer Vorträge **13**, 20—27.

3. In der kürzlich erschienenen Darstellung von H. J. EMELÉUS und J. S. ANDERSON¹⁾ wird eine schematische Tabelle über die Reaktionen der Nitrososulfosalze gebracht, in der die Resultate meiner Arbeiten, die nicht zitiert werden, in ungenauer Weise enthalten sind. So wird z. B. angegeben, daß sich durch die Einwirkung von AgNO_3 ²⁾ $\text{Ag}_2\text{N}_2\text{O}_2$ bildet, während mit Ag_2SO_4 ein Gemisch von $\text{N}_2 + \text{NO}$ an Stelle des Hyponitrits entstehen soll.

In Wirklichkeit bildet sich das Hyponitrit mit allen löslichen Silbersalzen (Nitrat, Perchlorat, Sulfat usw.), so lange man in der Kälte und in anfänglich neutralen Lösungen arbeitet und das Nitrososulfosalz in einen Überschuß von Silbersalz einträgt. Arbeitet man dagegen in sauren und warmen Lösungen und wendet man aus leicht erkennbaren Gründen stickstofffreie Salze wie Silbersulfat und Perchlorat an, so bilden sich Mischungen von N_2O und NO, die bei den Tetrasalzen dem Grenzverhältnis $\text{N}_2\text{O}/2\text{NO}$ und bei den Heptasalzen dem Verhältnis $1,5\text{N}_2\text{O}/4\text{NO}$ zustreben. Der Stickstoff ist als Nebenprodukt anzusehen; es ist ja bekannt, daß er sich bei der Spaltung des Hyponitrits mit Säuren bildet.

Die Zersetzung der Nitrososulfosalze stimmt genau mit dem folgenden Schema überein, das ich Ende 1908 bewiesen habe:

	Reagenzien	$[\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{NO})_4]^{2-}$	$[\text{S}_3\text{Fe}_4(\text{NO})_7]^{1-}$
I	$\xrightarrow{\text{Ag}^+}$	$\overbrace{\text{Ag}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 2\text{NO} + 2\text{Fe}^{2+}}^{\downarrow}$	$\overbrace{1,5\text{Ag}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 4\text{NO} + 4\text{Fe}^{2+}}^{\downarrow}$
II	$\xrightarrow[\text{H}^+]{\text{Ag}^+}$	$\text{N}_2\text{O} + 2\text{NO} + 2\text{Fe}^{2+}$	$1,5\text{N}_2\text{O} + 4\text{NO} + 4\text{Fe}^{2+}$
III	$\xrightarrow[\text{H}^+ + \text{Fe}^{3+}]{\text{Ag}^+}$	$4\text{NO} + 4\text{Fe}^{2+}$	$7\text{NO} + 7\text{Fe}^{2+}$

Die Spaltungen I und II vollziehen sich ohne Einwirkung fremder Oxydationsmittel: I ist immer begleitet von II, wodurch sich die Ausbeute an $\text{Ag}_2\text{N}_2\text{O}_2$ erheblich vermindert. Ein Überschuß an Fe^{3+} wirkt oxydierend und bewirkt die Spaltung III, die zur quantitativen Bildung von NO führt. Der analoge Oxydationsprozeß findet mit Cu^{2+} statt, wobei sich Cu_2S bildet.

4. Die von mir ausgeführten Reaktionen über die Spaltung in Hyponitrit und das Reduktionsvermögen der Nitrososulfo-

¹⁾ Vgl. die deutsche Übersetzung von KURT KARBE: Ergebnisse und Probleme der modernen anorganischen Chemie (Springer 1940), S. 381.

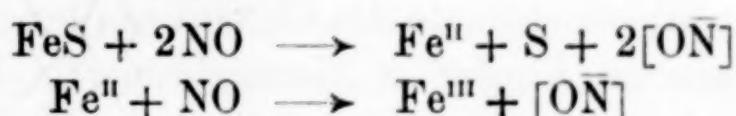
²⁾ In dem Schema der deutschen Übersetzung steht versehentlich AgNO_3 , statt AgNO_2 .

Reste haben zur endgültigen Festlegung der Struktur dieser Salze ausgereicht, über die I. BELLUCCI und Mitarbeiter¹⁾ damals vielfältige Zweifel geäußert haben. Sie führten aber auch zur Aufstellung der bekannten Hypothese von I. BELLUCCI und W. MANCHOT über das einwertige Eisen. Die Reduktionsfähigkeit der Nitrososalze wird von BELLUCCI dem Fe(I), nicht wie von mir dem [ON] zugeschrieben; vielmehr soll in den Komplexen selbst das NO einfach an das Fe(I) addiert bleiben, ohne daß irgendeine echte Valenz vorliegt, indem zwischen Fe(I) und NO eine wechselseitige Oxydation nicht erfolgt, sogar in stark alkalischen Lösungen, in denen z. B. die sog. Tetrasalze von ROUSSIN stabil sind. Nur bei den Zersetzungsschritten soll das NO das Eisen zu Fe(II) und schließlich zu Fe(III) oxydieren, wobei es selbst zum Hyponitrit oder auch zu N₂O reduziert wird.

Gegen die Hypothesen eines Fe(I) sprechen die Reaktionen des NO mit den Verbindungen des Eisens: Wasserhaltiges FeS reduziert NO schließlich zu NH₃; analog reagiert bekanntlich Fe(OH)₂, wobei sich Hyponitrit als Zwischenprodukt bildet; das Carbonat, das Bicarbonat und das Eisenphosphat reduzieren NO zum Hyponitrit²⁾.

Die Anlagerungsprodukte zwischen NO und diesen Eisensalzen zeigen die oben erwähnten Umwandlungen des NO, wie sie in obigen Schemen dargestellt werden können. Die im allgemeinen instabilen Zwischenprodukte, die dem HNO und dem [ON]-Radikal zugeschrieben werden können, bilden mit Silbersalzen Hyponitrit und spalten sich mit Säuren ebenso wie die Nitrososalze in Salze des Fe²⁺ und NO. Die Endprodukte dagegen sind wahre Hyponitrite und reduzieren Fe³⁺-Ionen nicht; sie bilden mit Säuren Mischungen von N₂, N₂O, NO und höheren Oxyden, die charakteristisch für die Hyponitrite im eigentlichen Sinne sind, bei denen die typische Disproportionierung des Sauerstoffs in der Kette —(ON = NO)— stattfindet³⁾.

Auch die Darstellungsprozesse der von mir berücksichtigten Nitrososalze des Eisens



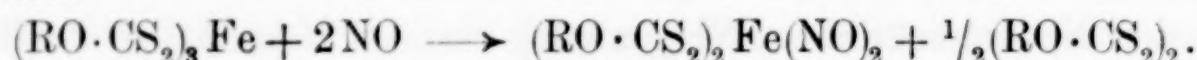
¹⁾ I. BELLUCCI u. I. VENDITORI, Gazz. Chimica It., (1905), III, 535—536; W. MANCHOT u. E. LINCKH, Ber. dtsh. chem. Ges. **59** (1926), 412; W. MANCHOT u. H. GALL, Ber. dtsh. chem. Ges. **59** (1926), 1058; W. MANCHOT, Gazz. Chimica It. **58** (1928), 560; L. CAMBI, Gazz. Chimica It. **59** (1929), 57.

²⁾ L. CAMBI, u. A. CAGNASSO, Rend. Accad. Lincei **11** (1930), VI, 133.

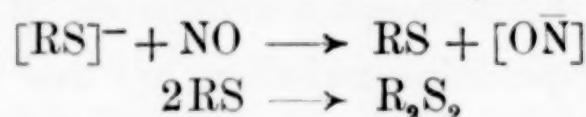
³⁾ L. CAMBI, Gazz. Chimica It. **59** (1929), 770.

werden durch die von mir herangezogenen Tatsachen bestätigt und sind bei dem derzeitigen Stand der Anschauungen in Übereinstimmung mit dem Valenzschema von W. HIEBER und Mitarbeitern. Bei den Synthesen der Nitrososulfosalze wird nämlich das NO im allgemeinen in Gegenwart von aktiven und für Stickstoffoxyde spezifischen Reduktionsmitteln zur Reaktion gebracht, wie Eisensalzen, Wasserstoffpolysulfid, den Anionen der Merkaptane, Xanthogenate, Thiosulfate. Andererseits ist bekannt, daß zahlreiche Sulfosalze von Fe^{III}, Co^{III} und Ni^{II} stabil sind.

5. Das NO hat eine ungerade Elektronenzahl; es besitzt daher eine ziemlich große Aktivität und kann als freies Radikal¹⁾ angesehen werden, das m. E. in den Reaktionen mit Sulfosalzen halogenartigen Charakter zeigt. Z. B. habe ich in Zusammenarbeit mit L. SZEGÖ²⁾ die praktisch quantitativ verlaufende Reaktion beobachtet:

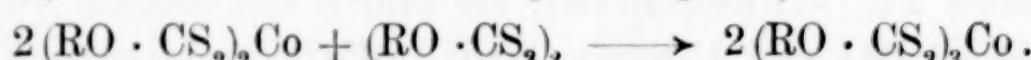


Die Prozesse lassen sich auf das allgemeine Schema



zurückführen, wobei das freie NO-Radikal das sulfurierte Radikal verdrängt, das sich seinerseits zum Disulfid polymerisiert.

Hier sei daran erinnert, daß die Disulfide die Metalle in den entsprechenden Thiosalzen oxydieren können. Ich habe z. B. kürzlich festgestellt, daß das Co^{II}-Xanthogenat in das Co^{III}-Xanthogenat überführt wird, wenn es mit Dixanthogen reagiert³⁾:



Endlich schließen in Übereinstimmung mit dem Vorhergehen den die Spaltungen der Nitrososulfosalze, bei denen NO entbunden wird, immer einen Oxydationsvorgang ein. Die von mir entdeckten, grünen, sehr stabilen Nitrosodithiokarbamate entwickeln mit Cu- und Ag-Salzen quantitativ NO⁴⁾. Die kürzlich von L. MALATESTA hergestellten Nitrosodithiokarbamate des Chroms spalten sich in analoger Weise mit essigsaurem Kupfer in Eisessiglösung⁵⁾. In allen diesen Fällen tritt der oben angegebene Oxydationsprozeß der NO-Radikale

¹⁾ P. WALDEN, Chemie der freien Radikale, Leipzig (1924), 261.

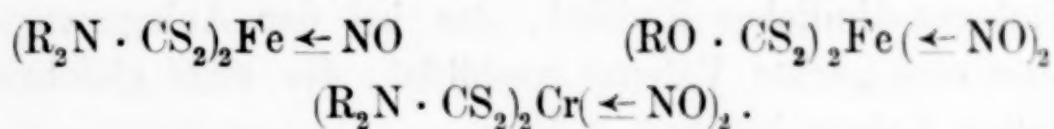
²⁾ L. CAMBI u. L. SZEGÖ, Rend. Accad. Lincei **13** (1931), VI, 93.

³⁾ L. CAMBI, La Chimica e l'Industria **21** (1939), 257.

⁴⁾ L. CAMBI u. A. CAGNASSO: Rend. Accad. Lincei **13**, VII, (1931), 254 u. 809.

⁵⁾ L. MALATESTA, Gazz. Chimica It. **70** (1940), 729.

auf, und für alle erwähnten Nitrososulfosalze können wir das von W. HIEBER aufgestellte Schema annehmen:



6. Die von mir und meinen Mitarbeitern ausgeführten Messungen der magnetischen Suszeptibilität der Nitrososulfosalze, über die ausführlich berichtet worden ist und die Gegenstand weiterer Publikationen sein werden, haben die allgemeine Tendenz zum Diamagnetismus gezeigt, die man in verschiedenen Reihen von Komplexsalzen der Metalle der 8. Gruppe gefunden hat. Die oben genannten Mononitrosodithiokarbamate des Eisens dagegen sind paramagnetisch mit etwa 1,8 Bohr'schen Magnetonen.

Die neuesten Messungen zeigen die folgende zusammenfassende Tabelle:

Kleinste formale Valenz des Metallions im Sulfosalz	Diamagnetisch	Paramagnetisch
Ni ^I (3 d ⁹)	[(S ₂ O ₃) ₂ NiNO]K ₃	
Co ^I (3 d ⁸)	[(S ₂ O ₃) ₂ Co(NO) ₂] ₃	
Co ^{II} (3 d ⁷)	[(R ₂ N · CS ₂) ₂ CoNO]	
Fe ^{II} (3 d ⁶)	[(RO · CS ₂) ₂ Fe(NO) ₂]	[(R ₂ NCS ₂) ₂ FeNO]
Cr ^{II} (3 d ⁴)	[(R ₂ N · CS ₂) ₂ Cr(NO) ₂]	
Ru ^{III} (4 d ⁵)	[(R ₂ N · CS ₂) ₃ RuNO]	

Diese Resultate erinnern daran, daß H. BOSE aus den Messungen des Magnetismus des Nitroprussiats und des Nitrosokobalt(II)-ammins abgeleitet hat, daß das sich anlagernde NO zur unvollständigen Schale des Metall-Ions eine ungerade Anzahl¹⁾ von Elektronen hinzubringt²⁾. Diese Hypothese entspricht in bezug auf den Magnetismus der Komplexe den oben erwähnten Valenzgleichungen: Die Abgabe eines Valenzelektrons aus den Schalen des ursprünglichen Metallions führt offensichtlich zu einer geraden Zahl von Elektronen, wenn die ursprünglich betrachtete ungerade war, und zu einer ungeraden, wenn sie geradzahlig war.

¹⁾ L. CAMBI u. L. SZEGÖ, Ber. dtsch. chem. Ges., **64** (1931), 2591; L. CAMBI u. L. SZEGÖ, Ber. dtsch. chem. Ges., **66** (1933), 656; L. CAMBI u. L. MALATESTA, Rend. Ist. Lombardo Scienze e Lettere **71** (1938), 118; L. MALATESTA, Gazz. Chimica It. **70** (1940), 729.

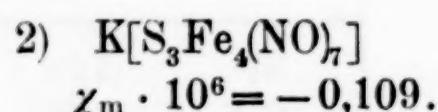
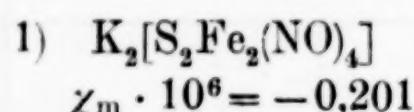
²⁾ H. BOSE: Z. Physik. **43** (1927), 864.

Das Schema von W. HIEBER und mir kann ebenso wie der von H. BOSE betrachtete Effekt verallgemeinert werden auf irgendein freies Halogen-ähnliches Radikal, das bei der Anlagerung an ein Metall-Ion eine „echte Valenz“ ausbildet, die sich gleichzeitig als koordinative Valenz betätigt, z. B.¹⁾:



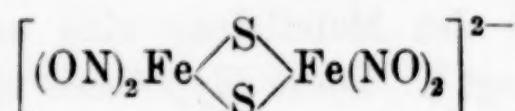
Besitzt somit die Elektronenschale der Ionen in der Minimalvalenz des Ausgangszustandes eine gerade Anzahl von Elektronen, so führt die Anlagerung von einem NO zu paramagnetischen Komplexen, die von 2 NO dagegen wieder zu Komplexen, die diamagnetisch sein können. Das Gegenteil wird beobachtet, wenn die unvollständige Schale des ursprünglichen Metallions eine ungerade Zahl von Elektronen besitzt. Diese Regel gilt für alle Nitrososulfosalze der vorhergehenden Tabelle.

Die Salze von ROUSSIN sind mehrkernig und entsprechen auf den ersten Blick nicht der gleichen Gesetzmäßigkeit, sie sind nämlich diamagnetisch²⁾:



Wir können uns jedoch für die Anlagerung des NO idealisierte Ausgangsteilstücke wie: 1) $K_2S_2Fe_2$ und 2) KS_3Fe_4 vorstellen. Bei 1) ist Fe_2^{2+} zweiwertig, bei 2) Fe_4^{5+} fünfwertig. Der Diamagnetismus äußert sich tatsächlich bei 1) bei der Anlagerung einer geraden Zahl von NO, bei 2) von einer ungeraden Zahl von NO.

Dieses formale Ergebnis findet seine Begründung in der gut bekannten Strukturformel, die wir WERNER verdanken:

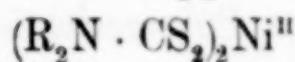
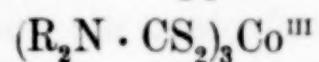
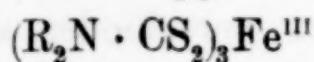
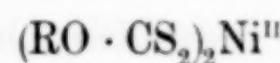
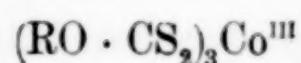
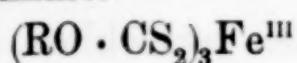


Hier können wir einen Resonanzzustand zwischen den beiden Kernen annehmen, wobei der eine aus Fe^{II} , der andere aus Fe^{IV} entstanden zu denken ist, so daß beide einem diamagnetischen Zustand entsprechen. Analoge Betrachtungen können über die Hepta-Salze angestellt werden.

¹⁾ Man beachte den Übergang des Ions Me^{p+} zum höherwertigen Ion $Me^{(p+n)+}$.

²⁾ L. CAMBI u. L. SZEGÖ, Rend. Accad. Lincei 13, VII, (1931), 168; L. CAMBI u. L. SZEGÖ, ebda. 170.

7. Kürzlich hat L. MALATESTA die elektrischen Momente der Dithiokarbamate und der Xanthogenate der Elemente der 8. Gruppe bestimmt:



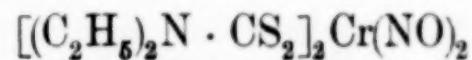
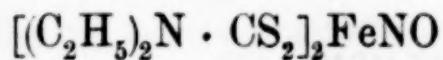
Diese befinden sich im Einklang mit einer symmetrischen „Chelat“-Struktur, mit μ -Werten zwischen 1,1 und 1,8 Debye¹⁾.

Ferner hat G. PEYRONEL, ebenfalls in unserem Institut, auf röntgenographischem Wege mit Drehkristallaufnahmen die Struktur von $[(C_2H_5)_2N \cdot CS_2]_2 Ni$ bestimmt, das rhomboedrisch kristallisiert. Hierbei ergab sich eine symmetrische und ebene Anordnung des Kerns:

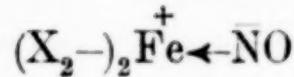


Das Ni^{II} bindet in dieser Anordnung die 4 Schwefelatome symmetrisch koordinativ²⁾.

Die Bestimmung des Dipolomentes der Nitrososalze



hat dagegen zu beträchtlich höheren Werten geführt: Beim ersten beträgt das Moment 4,2 beim zweiten 5,2 Debye¹⁾. Diese höhere elektrische Asymmetrie wird offensichtlich vom NO-Radikal bedingt und ist vermutlich einem Dipol etwa des folgenden Typs zuzuschreiben:



L. MALATESTA nimmt an, daß die Chromdinotrosodithiokarbamate wahrscheinlich die asymmetrische „cis“-Konfiguration mit den beiden NO-Gruppen in Nachbarstellung besitzen, wobei oktaedrische Anordnung mit der Koordinationzahl 6 angenommen wird. Diese Struktur könnte auf die Tendenz des NO-Radikals, sich zu dimerisieren, zurückgeführt werden. Ganz analog können ja viele organische Nitrosoderivate Dimere bilden, deren Stabilität von den mit der Nitrosogruppe vereinigten Radikalen abhängt.

Eine derartige Möglichkeit ist auch von mir bereits gelegentlich für die Nitroso-Ni^I-thiosulfate von W. MANCHOT erörtert worden. Damals prüfte ich die Hypothese, ob es sich um $-N(:O)=NO$ -Radikale handele³⁾. Solche sind von A. ANGELI bei den Nitrosohydroxyl-

¹⁾ L. MALATESTA, Gazz. Chimica It. **70** (1940), 541, 553.

²⁾ G. PEYRONEL, Z. Kryst., im Druck.

³⁾ L. CAMBI u. A. CLERICI, Rend. R. Accad. Lincei **6**, VI (1927), 450.

aminen aufgefunden worden, bei denen das $(NO)_2$ -Radikal eine Reaktionsfähigkeit zeigt, die von der der Hyponitrite im eigentlichen Sinn wesentlich verschieden ist. Es ließ sich bisher noch nicht feststellen, ob bei irgendwelchen Nitrososalzen tatsächlich derartige Polymerisationen auftreten, die von denen verschieden sind, die zur unspezifischen Säure führen. In jedem Fall ist nicht zu leugnen, daß bei diesen Komplexen $(NO)_2$ -Bindungen verhältnismäßig häufig sind.

8. Ganz kürzlich hat A. A. BLANCHARD¹⁾ die Hypothese eines NO^+ erörtert. Eine solche Annahme kann vielleicht für die Deutung anderer Klassen von Metallnitrosoverbindungen von Interesse sein, für die von mir besprochenen Nitrososalze wird sie jedoch durch keinen einzigen experimentellen Befund bestätigt.

Im übrigen schließt dieser Autor trotz der von ihm aufgestellten Hypothese, daß die Nitrososalze „a very incomprehensible picture“ darstellen. Augenscheinlich ist ihm die neuere ausgedehnte Entwicklung auf dem Gebiete der Nitrososalze entgangen.

¹⁾ A. A. BLANCHARD, Chemical Reviews **26** (1940), 409.

Mailand, Istituto di Chimica Industriale della R. Università.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Dezember 1940.

Bemerkungen zur vorstehenden Abhandlung von L. CAMBI
„Über die Nitrososalze der Eisenreihe“

Von W. HIEBER und R. NAST

In der vorstehenden Abhandlung macht L. CAMBI den interessanten Versuch, das umfangreiche Gebiet der Stickoxydverbindungen der Eisenreihe unter einem einheitlichen valenzchemischen Gesichtspunkt darzustellen. Er geht hierbei von Anschauungen aus, die wir an Hand neuen experimentellen Materials mehrfach diskutiert haben, die gerade gegenwärtig jedoch auf Grund theoretischer Überlegungen, welche zugleich dem Tatsachenmaterial besser gerecht werden, in mancher Hinsicht von uns revidiert werden sollen. Unter Berücksichtigung weiterer experimenteller Ergebnisse ist beabsichtigt, demnächst zusammenhängend darüber zu berichten.

Vorderhand beschränken wir uns deshalb darauf, zur Vermeidung von Mißverständnissen auf einige wenige Punkte zum Teil mehr formaler Art hinzuweisen, in denen die von L. CAMBI gegebene Darstellung der unsrigen nicht voll entspricht:

1. Wir legen Wert auf die Feststellung, — worauf schon in unseren Abhandlungen nachdrücklich hingewiesen wurde¹⁾ — daß in den von uns dargestellten flüchtigen Stickoxydverbindungen von einer „Wertigkeit“ der Metallatome im üblichen Sinne nicht die Rede sein kann: das Co im $\text{Co}(\text{NO})_2\text{J}$ darf nicht als „dreiwertig“, das Fe im $\text{Fe}(\text{NO})_3\text{Cl}$ nicht als „vierwertig“ bezeichnet werden. Unabhängig von der gewohnten Oxydationsstufe der betreffenden Metalle ist für die Valenzbetätigung des NO gegenüber Verbindungen der Übergangsmetalle lediglich die mehr oder weniger vollkommene Auffüllung einer Schale maßgebend; in den geplanten späteren Arbeiten wird dieser Gesichtspunkt noch deutlicher zum Ausdruck kommen.

2. Substitutionen, wie überhaupt chemische Reaktionen gestatten keinen eindeutigen Rückschluß auf den Bindungszustand der Stammverbindung. So liegt nach unseren Ergebnissen keine strenge Ge-

¹⁾ W. HIEBER u. R. MARIN, Z. anorg. allg. Chem. **240** (1939), 241—260, bes. S. 245 f.; W. HIEBER u. R. NAST, Z. anorg. allg. Chem. **244** (1940), 23—47, bes. S. 31—33.

setzmäßigkeit bei den Substitutionsreaktionen der Stickoxydverbindungen der Halogenide der Eisenreihe vor, obwohl für die NO-Bindung in diesen Fällen nach CAMBI's und unserer Ansicht stets dieselbe Struktur anzunehmen ist. Derartige „Strukturbeweise“ haben, wie betont, nur „bedingte“ Geltung¹⁾.

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse auch bei anderen Reaktionen der NO-Verbindungen der Eisenreihe, wie den Umsetzungen mit Silbersalzen. Sie lassen u. E. keinen zwingenden Rückschluß auf die Bindungsart des Stickoxyds zu, insbesondere nicht — wie wir in Übereinstimmung mit L. CAMBI betonen — auf eine gelegentlich schon vermutete Hyponitritstruktur von NO-haltigen Halogeniden oder Sulfiden. Wir haben daher von weitergehenden Schlüssen, zu denen die Säurezersetzung unserer Nitrosohalogenide verleiten könnte, Abstand genommen und weisen gegenüber solchen zu weitgehenden Folgerungen nur darauf hin, daß die Säurezersetzung der von uns aufgefundenen NO-Verbindungen von Eisen(I)-halogeniden unter Luftausschluß nicht zu einer Eisen(III)-salzlösung führt, sondern tatsächlich zu einer Eisen(II)-salzlösung, die höchstens spurenweise dreiwertiges Eisen enthält; das Stickoxyd wird hier dementsprechend ganz überwiegend als solches frei²⁾. Alle derartigen Umsetzungen sind zudem stark von äußeren Bedingungen abhängig³⁾.

3. Schon früher haben wir betont, daß sich für die Struktur der Stickoxydverbindungen von Salzen je nach ihrer Natur verschiedene Möglichkeiten bieten, über die erst eingehende Untersuchungen besonders auch physikalischer Art zu entscheiden vermögen⁴⁾. Das Gebiet dieser Stickoxydverbindungen stellt sich daher bei weitem nicht so einheitlich dar wie das der Kohlenoxydverbindungen. Es ist eine ebenso wichtige wie verlockende Aufgabe, die Theorie und Systematik der Stickoxydverbindungen, speziell auch unter Berücksichtigung der wertvollen allgemeinen und experimentellen Gesichtspunkte von L. CAMBI und seinen Mitarbeitern, weiter auszubauen. Hierüber soll unter Heranziehung neuer Tatsachen und Überlegungen demnächst berichtet werden.

¹⁾ W. HIEBER u. R. MARIN, Z. anorg. allg. Chem. **240** (1939), 246; W. HIEBER u. R. NAST, Z. anorg. allg. Chem. **244** (1940), 32.

²⁾ W. HIEBER u. R. NAST, Z. anorg. allg. Chem. **244**, 45—46 (1940).

³⁾ W. HIEBER u. R. NAST, Z. anorg. allg. Chem. **244**, 36 (1940).

⁴⁾ W. HIEBER und R. MARIN, Z. anorg. allg. Chem. **240** (1939), 247; W. HIEBER u. R. NAST, Z. anorg. allg. Chem. **244** (1940), 33.

München, Anorg.-Chem. Laboratorium der Techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Februar 1941.

Über die Nitrososalze der Eisenreihe

Entgegnung auf die Bemerkungen von W. HIEBER und R. NAST

Von LIVIO CAMBI

Auf die Bemerkungen von W. HIEBER und R. NAST möchte ich kurz folgendes erwideren:

Ich habe meine früheren Versuche und die Struktur der Nitrososalze deshalb noch einmal erörtert, weil meine neueren Erfahrungen und die meiner Mitarbeiter meine Hypothese von der physiko-chemischen und quantenmechanischen Seite bestätigen.

Es herrscht Einstimmigkeit darüber, daß chemische Reaktionen allein in dem hier betrachteten Fall keine endgültigen Schlüsse gestatten; aber das physikalisch-chemische Verhalten der Nitrososalze (Absorptionsspektra, magnetische Suszeptibilität, polare Symmetrie) führt zu einer vollständigen Übereinstimmung mit den von mir beobachteten chemischen Tatsachen.

Es liegt mir fern, der weiteren Entwicklung der Untersuchungen von HIEBER und Mitarbeitern irgendwie vorzugreifen. Ich wollte vielmehr die enge Analogie zeigen, die zwischen der von W. HIEBER und NAST entwickelten Elektronenstruktur der Nitrososalze und meiner Deutung des Verhaltens des NO-Radikals der Nitrososalze besteht.

Mit dem Symbol $[\bar{N}O]$ will ich in einfacher Weise das Radikal bezeichnen, das man idealisiert vom HNO ableiten kann; man kann das gleiche mit dem Schema $(\leftarrow N::\ddot{O}:)$ ausdrücken. Ich will damit in keiner Weise ein Anion $[\bar{N}O]^-$ zum Ausdruck bringen, das ja auch schließlich bei den von mir untersuchten Nitrososalzen niemals in Erscheinung getreten ist. Andererseits kann man nicht ausschließen, daß ein solches Ion im Zustande äußerster Labilität bei den Reaktionen des NO und der Nitrososalze in wäßrigen oder analogen Lösungen vorübergehend auftritt.

Bezüglich der wechselseitigen Oxydation und Reduktion zwischen dem NO-Radikal und dem Eisen im 2- und 3-wertigen Zustande muß ich auf meine vorhergehenden Ausführungen verweisen.

Es ist allgemein bekannt, daß die Ferro-Verbindungen in einem Medium mit einem genügend hohen p_H -Wert das NO zu Hyponitrit, N_2O und ähnlichem reduzieren, wobei sie selbst in basische Eisen(III)-verbindungen übergehen.

So entwickelt z. B. die Nitrososalz-Lösung, die man durch Absorption von NO durch Eisen(II)-acetat erhält, beim unmittelbaren Ansäuren NO, wobei das Eisen als Fe^{2+} erscheint. Überläßt man diese Lösung jedoch sich selbst, so entwickelt sie N_2O , und es bilden sich die basischen Eisen(III)-acetate. Mit Silbersalz andererseits bildet sie mit verhältnismäßig hoher Ausbeute $Ag_2N_2O_2$, wobei Eisen(III)-Salze entstehen.

Die gleiche Hypothese schließt die Bildung von Fe^{3+} in saurer oder zumindest nicht alkalischer Lösung bei der Zersetzung der Nitrososulfosalze aus, da dies dem von mir angenommenen Reduktionsvermögen des [ON]-Radikals gegenüber dem Fe^{3+} -Ion widersprechen würde.

Dieses Verhalten erinnert an das des Hydroxylamins, das Fe^{3+} reduziert, aber $Fe(OH)_2$ oxydiert.

Am Schluß möchte ich darauf hinweisen, daß die glänzenden und umfassenden Untersuchungen von W. HIEBER und seinen Mitarbeitern den tiefgehenden Unterschied zwischen den Derivaten der Metallkarbonyle und den Nitrososalzen sowie zwischen den verschiedenen Klassen der Nitrososalze klar herausgestellt haben. Meine Interpretation betraf vor allem die Nitrososulfosalze, mit denen ich mich selbst experimentell beschäftigt habe.

Mailand, Istituto di Chimica Industriale della R. Università.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. März 1941.

Über Silberthiosulfat-Komplexe in wässriger Lösung

Von O. SCHMITZ-DUMONT und ERIKA SCHMITZ

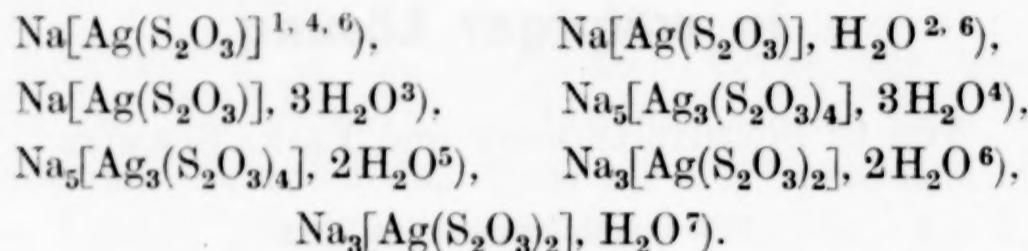
Mit 2 Abbildungen im Text

Während die Chemie der festen, kristallisierten Stoffe mit der Entwicklung röntgenographischer Methoden außerordentliche Fortschritte gemacht hat, ist die Kenntnis über den speziellen Zustand, in dem sich gelöste Moleküle, insbesondere Ionen, befinden, immer noch relativ gering. Da man von der Zusammensetzung und Struktur einer kristallisierten salzartigen Verbindung, vor allem wenn sie komplexen Charakter besitzt, nicht ohne weiteres auf die Struktur der beim Lösen in Wasser oder einem anderen, dissoziierend wirkendem Medium entstehenden Ionen schließen kann, ist es notwendig, die Lösung selbst zu untersuchen. In neuerer Zeit sind zur Klärung des Problems in zahlreichen Fällen Ionengewichte bestimmt worden entweder durch Ermittlung von Diffusions- oder von Dialysenkoeffizienten. Die erstere Methode wurde vor allem von G. JANDER¹⁾, die zweite von H. BRINTZINGER²⁾ verwandt. Aus dem Ionengewicht allein die Zusammensetzung eines Komplexions abzuleiten, bedeutet oft ein unsicheres Verfahren, das nicht frei von willkürlichen Annahmen ist. Man muß hierbei bedenken, daß z. B. unerwartet hohe Ionengewichte durch die Bildung mehrkerniger Komplexe und auch durch die Annahme einer dem gefundenen Ionengewicht entsprechend weitgehenden Hydratation erklärt werden können. Falls die Bestimmung des Diffusions- oder Dialysenkoeffizienten in Lösungen geschieht, die einen Überschuß einer Ionenart enthält, die am Aufbau des Komplexes beteiligt ist, so kann man oft rein rechnungsmäßig zu dem gefundenen Ionengewicht auch durch Hinzunahme einer entsprechenden Anzahl

¹⁾ G. JANDER, vgl. z. B. Kolloid-Beih. **41** (1934), 1; (1935), 297.

²⁾ H. BRINTZINGER, vgl. z. B. Z. anorg. allg. Chem. **196** (1931), 33; **220** (1934), 172; über die Anwendbarkeit der Dialysenmethode vgl. auch G. JANDER u. H. SPANDAU, Z. physik. Chem. Abt. A **185** (1939), 325; **187** (1940), 13; **188** (1941) 65.

der betreffenden, im Überschuß vorhandenen Ionen gelangen. Ein charakteristisches Beispiel hierfür bilden die Silberthiosulfatkomplexe, welche sich in wäßriger Lösung aus Silberthiosulfat und Natriumthiosulfat bilden. Die aus derartigen Lösungen ausfallenden kristallisierten Phasen besitzen je nach den Konzentrationsverhältnissen eine sehr wechselnde Zusammensetzung, wie die nachstehende Übersicht zeigt.



H. BASSET u. J. LEMON⁷⁾ konnten die Bildung des von G. SPACU und J. G. MURGULESCU beschriebenen Salzes $\text{Na}_2[\text{Ag}_4(\text{S}_2\text{O}_3)_3], 4\text{H}_2\text{O}^6$ nicht nachweisen und stellten fest, daß die in der Literatur mehrfach aufgeführte Verbindung $\text{Na}_4[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3], 2\text{H}_2\text{O}^4, ^2, ^6)$ ein Mischsalz aus den Komponenten $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2], 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_5[\text{Ag}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_4], 2\text{H}_2\text{O}$ darstellt. Durch schematische Anwendung der WERNER'schen Koordinationslehre gelangt man zu Komplexformeln, die mehrkernige Anionen enthalten. Der Beweis, daß derartige Komplexionen als selbständige Bausteine im Gitter der kristallisierten Silberthiosulfat-salze vorliegen, ist bisher ebensowenig erbracht, wie der Nachweis, daß sie in wäßriger Lösung vorhanden sind. H. BRINTZINGER und W. ECKARDT⁸⁾ haben nach der Dialysenmethode Ionengewichte der Silberthiosulfatkomplexe bestimmt, die im System $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in wäßriger Lösung enthalten sind. Die gefundenen Ionengewichte sind vor allem von der Konzentration des zugesetzten Natriumthiosulfats abhängig. Im Konzentrationsbereich von 13,4 bis 31,6 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in 100 g Lösung steigen die gefundenen Ionengewichte von 412 auf 462 Atomgewichtseinheiten. Offenbar wird mit steigender Thiosulfatkonzentration die Zahl der komplex gebundenen Thiosulfationen erhöht. H. BRINTZINGER und W. ECKARDT nehmen an,

- ¹⁾ A. ROSENHEIM u. S. STEINHÄUSER, Z. anorg. Chem. **25** (1900), 74.
- ²⁾ A. LENZ, Liebigs Ann. Chem. **40** (1841), 94.
- ³⁾ E. JONSSON, Ber. dtsch. chem. Ges. **54** (1921), 2561.
- ⁴⁾ A. ROSENHEIM u. G. TREWENDT, Ber. dtsch. chem. Ges. **61** (1928), 1731.
- ⁵⁾ H. BAINES, Soc. **1929**, 2763.
- ⁶⁾ G. SPACU u. J. G. MURGULESCU, Z. anorg. allg. Chem. **208** (1932), 157.
- ⁷⁾ H. BASSET u. J. T. LEMON, Soc. **135** (1933), 1423.
- ⁸⁾ H. BRINTZINGER u. W. ECKARDT, Z. anorg. allg. Chem. **227** (1936), 107; **231** (1937), 327.

daß in dem angegebenen Konzentrationsbereich hauptsächlich zweikernige Komplexionen von der Formel $[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$ vorhanden sind. Das Ionengewicht dieses Komplexions beträgt 440 Atomgewichtseinheiten und liegt also im Bereich der gefundenen Gewichte. Etwa das gleiche Ionengewicht (444,3) besitzt ein Komplex der Formel $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$. H. BRINTZINGER und W. ECKARDT geben der ersten Formel den Vorzug. (Hierfür besteht eigentlich kein einleuchtender Grund.) Wohl gelingt es, ein Salz von der Zusammensetzung $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]\text{Na} \cdot \text{H}_2\text{O}$ zu isolieren, worin das stöchiometrische Verhältnis $\text{Ag} : \text{S}_2\text{O}_3$ das gleiche ist wie in dem Komplexion $[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$. Aber erstens sind keinerlei Anhaltspunkte vorhanden, daß die kristallisierte Verbindung selbst zweikernige Komplexe enthält und zweitens darf man grundsätzlich aus der Zusammensetzung eines Bodenkörpers keine weitergehenden Schlüsse auf die Natur der in Lösung befindlichen Komplexionen ziehen, insbesondere wenn eine ganze Anzahl verschiedenartiger Bodenkörper je nach den Konzentrations- und Temperaturverhältnissen auskristallisieren können, wie es bei dem vorliegenden System der Fall ist. Immerhin ist die Möglichkeit, daß in wäßriger Lösung zweikernige Silberthiosulfationen existieren, nicht ganz von der Hand zu weisen, da G. BODLÄNDER und W. EBERLEIN¹⁾ im System AgJ/KJ mit Hilfe von Potentialmessungen von Konzentrationsketten in wäßriger Lösung tatsächlich zweikernige Jodokomplexe nachweisen konnten. Die Möglichkeit, durch diese elektrometrische Methode die Zusammensetzung von Komplexionen zu ermitteln, haben wir nun benutzt, um das vorliegende Problem zu lösen.

Bevor wir die Grundlagen der von uns verwandten Methode und ihre Anwendungsmöglichkeit auf das Spezialproblem der Silberthiosulfatkomplexe behandeln, soll das Ergebnis der Untersuchung kurz besprochen werden. Zur Herstellung der Konzentrationsketten gingen wir von einem Natriumsilberthiosulfatdoppelsalz aus und lösten dies in wäßrigem Natriumthiosulfat. Um unsere Befunde mit denen H. BRINTZINGER's vergleichen zu können, haben wir bei Silber- und Thiosulfatkonzentrationen gearbeitet, die auch bei seinen Dialysenversuchen angewandt wurden. Die Gesamtsilberkonzentration C bewegte sich zwischen $1,87 \cdot 10^{-2}$ und $1,5 \cdot 10^{-1}$. Die Konzentrationen der verwandten Natriumthiosulfatlösungen lagen zwischen 2,00 und 0,75. Zur Ermittlung der Anzahl m im Komplex enthaltener Silberatome wurden Lösungen zu Konzentrationsketten kombiniert, bei

¹⁾ G. BODLÄNDER u. W. EBERLEIN, Z. anorg. Chem. 39 (1904), 208.

denen die Gesamtsilberkonzentration verschieden, die Thiosulfatkonzentration dagegen annähernd konstant war. In Tabelle 1 sind die zu den einzelnen Konzentrationsketten (Nr. 1—4) gehörenden Gesamtsilberkonzentrationen C_1 und C_2 , die gleichbleibende Konzentration S' der zum Auflösen des Silbersalzes verwandten Natriumthiosulfatlösung und die entsprechenden für m gefundenen Werte eingetragen. Letztere lassen erkennen, daß die in Lösung befindlichen Thiosulfatkomplexe ohne Zweifel in jedem Falle nur ein Silberatom enthalten im Gegensatz zu der Annahme H. BINTZINGER's. Die geringen Abweichungen der Zahl m vom Wert 1 sind für diese Erkenntnis ohne Bedeutung und lassen sich, wie noch gezeigt wird, voraussehen.

Tabelle 1

Nr.	C_1	C_2	S'	m
1	0,1500	0,0750	2,000	1,08
2	0,0750	0,0500	2,000	1,03
3	0,0500	0,0375	2,000	1,04
4	0,0375	0,01875	2,000	1,02

Die Anzahl n im Komplex gebundener Thiosulfationen ergibt sich aus Potentialen von Konzentrationsketten mit konstanter Gesamtsilberkonzentration und verschiedenen Thiosulfatkonzentrationen. Die Ermittlung von n ist mit größeren Unsicherheiten behaftet, die noch erörtert werden. In Tabelle 2 sind die zu den beiden Konzentrationsketten Nr. 1 und 2 gehörenden Konzentrationen S_1' und S_2' der verwandten Thiosulfatlösungen, das jeweilige Mittel derselben $S'_{\text{mitt.}}$, die konstante Gesamtsilberkonzentration C und die gefundenen Werte n eingetragen. Für letztere sind jeweils zwei Zahlen n_1 und n_2 angegeben, von denen n_1 einem oberen und n_2 einem unteren Grenzwert entspricht. Der obere ergab sich aus Versuchen, bei denen die Lösung des Halbelementes mit der geringeren Thiosulfatkonzentration durch Verdünnen mit reinem Wasser hergestellt wurde. Bei einer anderen Versuchsreihe verdünnte man nicht mit reinem Wasser, sondern mit einer 2-mol. Lithiumsulfatlösung, um die ionale Konzentration in beiden Halbelementen der Kette möglichst auf der gleichen Höhe zu halten. Hierbei ergaben sich die unteren Grenzwerte. Beide Grenzwerte schließen den Wert 3 ein, von dem sie nicht sehr verschieden sind. Er dürfte bei den mittleren Thiosulfatkonzentrationen 1,68—1,86 der wahrscheinlichste sein. Danach enthalten die

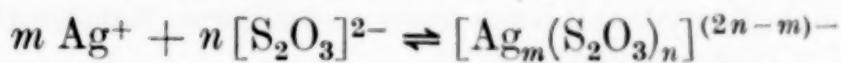
Lösungen in dem untersuchten Konzentrationsbereich im wesentlichen Komplexionen der Formel $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$ und nicht etwa zweikernige von der Formel $[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$, wie es H. BRINTZINGER annimmt. Es muß jedoch betont werden, daß die von uns bewiesene Formel mit dem von ihm gefundenen Ionengewicht nicht in Widerspruch steht, worauf bereits hingewiesen wurde.

Tabelle 2

Nr.	S_2'	S_1'	$S_{\text{mitt.}}$	C	n_1	n_2
1	2,000	1,750	1,857	0,1	3,28	2,84
2	1,750	1,500	1,675	0,1	3,16	2,86

Im folgenden sollen nun die Grundlagen der verwandten Methode und die Versuchsergebnisse im einzelnen besprochen werden.

Unter der einzig möglichen Annahme, daß in der gemeinsamen Lösung von Silberthiosulfat und Natriumthiosulfat das Gleichgewicht



besteht, läßt sich für die Beziehung zwischen dem Index m , also den im Komplex enthaltenen Silberatomen und dem unter Verwendung von Silberelektroden gemessenen Potential ΔE einer Konzentrationskette folgende Formel ableiten:

$$m = \frac{RT}{F \Delta E} \ln \frac{c_1 f_1^e (S_2 f_2^S)^n}{c_2 f_2^e (S_1 f_1^S)^n}. \quad (1)$$

Hierin bedeuten c_1 und c_2 die beiden Komplexionenkonzentrationen mit ihren Aktivitätskoeffizienten f_1^e und f_2^e , S_1 und S_2 die zugehörigen Thiosulfationenkonzentrationen mit ihren Aktivitätskoeffizienten f_1^S und f_2^S . Für den hier vorliegenden Fall, daß die Ag-Ionenkonzentration sehr gering ist im Vergleich zur Komplexionenkonzentration c , können die Konzentrationen c_1 und c_2 den entsprechenden Gesamt-Ag-Konzentrationen C_1 und C_2 proportional gesetzt werden. Man erhält so

$$m = \frac{RT}{F \Delta E} \ln \frac{C_1 f_1^e (S_2 f_2^S)^n}{C_2 f_2^e (S_1 f_1^S)^n}. \quad (2)$$

Die in dieser Gleichung nicht berücksichtigten Flüssigkeitspotentiale wurden dadurch eliminiert, daß man die beiden Halbelemente der Konzentrationskette nicht direkt miteinander kombinierte, sondern jeweils ihre einzelnen Potentiale E_1 und E_2 gegen

die Normalkalomelektrode bestimmte. Ihre Differenz $E_1 - E_2$ war dann mit dem Potential ΔE der Konzentrationskette „ohne Überführung“ identisch und wurde unmittelbar in Gleichung (2) eingesetzt. Der Quotient f_2^S/f_1^S konnte vernachlässigt werden, da infolge der sehr geringen Unterschiede zwischen S_1 und S_2 annähernd $f_1^S = f_2^S$ gesetzt werden darf. Das Verhältnis f_1^c/f_2^c wird um so näher bei 1 liegen, je mehr die ionale Konzentration größtenordnungsmäßig von den nur wenig voneinander verschiedenen Thiosulfatkonzentrationen S_1 und S_2 statt von C_1 und C_2 bestimmt wird. Da die Gesamtsilberkonzentrationen C_1 und C_2 höchstens den Wert $1,5 \cdot 10^{-1}$ erreichten, die Thiosulfationenkonzentration aber annähernd gleich 2 war, konnte bei entsprechend kleiner Wahl der Differenz $C_1 - C_2$ unbedenklich $f_1^c/f_2^c = 1$ gesetzt, und zur Berechnung von m die Näherungsformel

$$m = \frac{R T}{F \Delta E} \ln \frac{C_1(S_2)^n}{C_2(S_1)^n} \quad (3)$$

benutzt werden.

C_1 und C_2 = Gesamt-Ag-Konzentration.

S_1 und S_2 = Thiosulfationenkonzentration; hierfür ist jeweils die Konzentration des an der Komplexbildung nicht beteiligten Natriumthiosulfats einzusetzen, d. h.: $[(S_2O_3)^{2-}] = [S_2O_3Na_2]$.

Zur Herstellung der Lösungen gingen wir von einem Natriumsilberthiosulfatdoppelsalz aus, das nach der Vorschrift von A. ROSENHEIM und G. TREWENDT¹⁾ dargestellt wurde. Je nach dem Thiosulfatgehalt dieses in etwas wechselnder Zusammensetzung erhaltenen Produktes und je nach der Größe von m und n (Zahl der im Komplex enthaltenen Thiosulfatreste) wird beim Auflösen der Silberverbindung entweder noch Thiosulfat komplex gebunden oder von dem Silbersalz an die Lösung abgegeben, sofern es nicht Silber und Thiosulfat im Molverhältnis $m:n$ enthält. Die Konzentrationen der zur Herstellung der beiden Halbelemente der Kette verwandten Thiosulfatlösung betrage S_1' und S_2' . Die zugehörigen Thiosulfationenkonzentrationen S_1 und S_2 der beiden Lösungen ergeben sich dann aus den Gleichungen

$$S_1 = S_1' - \beta_1 \quad (4a)$$

und $S_2 = S_2' - \beta_2. \quad (4b)$

Darin bedeuten β_1 und β_2 die beim Auflösen des Silbersalzes komplex gebundenen oder an die Lösung abgegebenen Thiosulfatmengen (Mole pro Liter), wobei im ersten Falle β_1 und β_2 positives, im zweiten Falle negatives Vorzeichen erhalten. Hat die verwandte Silber-

¹⁾ A. ROSENHEIM u. G. TREWENDT, Ber. dtsch. chem. Ges. **61** (1928), 1731.

verbindung die Zusammensetzung $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_x]\text{Na}_{(2x-1)}$ und das Komplexion die Formel $[\text{Ag}_m(\text{S}_2\text{O}_3)_n]^{(2n-m)-}$, so folgt:

$$\beta_1 = \frac{n}{m} C_1 - x C_1 = C_1 \left(\frac{n}{m} - x \right) \quad (5a)$$

und

$$\beta_2 = \frac{n}{m} C_2 - x C_2 = C_2 \left(\frac{n}{m} - x \right). \quad (5b)$$

In die Gleichungen (4a) und (4b) eingesetzt, ergibt sich:

$$S_1 = S_1' - C_1 \left(\frac{n}{m} - x \right) \quad (6a)$$

und

$$S_2 = S_2' - C_2 \left(\frac{n}{m} - x \right). \quad (6b)$$

Setzt man (6a) und (6b) in Gleichung (3) ein und berücksichtigt, daß die angewandte Thiosulfatlösung stets die gleiche Konzentration S' hatte, so daß $S_1' = S_2' = S'$, so erhält man

$$m = \frac{RT}{F \Delta E} \ln \frac{C_1 \left[S' - C_2 \left(\frac{n}{m} - x \right) \right]^n}{C_2 \left[S' - C_1 \left(\frac{n}{m} - x \right) \right]^n}. \quad (7)$$

In dieser transzendenten Gleichung ist zunächst noch die Zahl n der komplex gebundenen Thiosulfatreste unbekannt. Ihre Kenntnis folgt aus einer zweiten Meßreihe, und zwar aus dem Potential ΔE einer Konzentrationskette, bei der in beiden Halbelementen die Gesamt-Ag-Konzentration C gleich bleibt, die Thiosulfationenkonzentration jedoch die voneinander verschiedenen Werte S_1 und S_2 besitzt, wobei $S_2 > S_1$ sein soll. Für den Quotienten n/m läßt sich die Gleichung

$$\frac{n}{m} = \frac{\Delta E \frac{F}{R T} + \frac{1}{m} \ln (f_2^S/f_1^S)}{\ln \frac{S_2}{S_1} + \ln (f_2^S/f_1^S)} \quad (8)$$

ableiten.

In dieser Gleichung bedeuten f_1^S und f_2^S die zu den Thiosulfationenkonzentrationen S_1 und S_2 gehörenden Aktivitätskoeffizienten und f_1^c und f_2^c die Aktivitätskoeffizienten der Komplexionen, die den ionalen Konzentrationen entsprechen, welche durch die Thiosulfationenkonzentrationen S_1 und S_2 der beiden Halbelemente bestimmt werden. Da die Komplexionenkonzentration C in beiden Halbelementen praktisch die gleiche ist, hebt sie sich bei der Ab-

leitung der Gleichung (8) heraus. Die Thiosulfationenkonzentrationen S_1 und S_2 berechnen sich nach den Gleichungen (6a) und (6b), wobei $C_1 = C_2 = C$ (gleichbleibende Gesamt-Ag-Konzentration) zu setzen ist:

$$S_1 = S'_1 - C \left(\frac{n}{m} - x \right) \quad (9a)$$

$$S_2 = S'_2 - C \left(\frac{n}{m} - x \right). \quad (9b)$$

Hierin bedeuten S'_1 und S'_2 wiederum die Konzentrationen der für die beiden Halbelemente der Kette verwandten Thiosulfatlösungen.

Die annähernde Gültigkeit der Gleichung (8) setzt voraus, daß für die beiden Thiosulfatkonzentrationen S'_1 und S'_2 die Werte für n (Anzahl der komplex gebundenen Thiosulfatreste) nicht zu verschieden sind. Dies läßt sich durch möglichste Verringerung der Differenz $S'_2 - S'_1$ erreichen, wodurch man auch den unbekannten Quotienten f_2^S/f_1^S dem Wert 1 annähern könnte. Dies hat jedoch seine Grenze, da mit kleiner werdender Differenz $S'_2 - S'_1$ auch die Potentiadifferenz ΔE der Kette sinkt und somit die unvermeidlichen Meßfehler mehr und mehr ins Gewicht fallen. Zur Berechnung von n nach Gleichung (8) ist die Kenntnis von m (Gleichung 7) notwendig. Bei der numerischen Berechnung von m und n müssen also die beiden Gleichungen (7) und (8) aufeinander abgestimmt werden.

Um die Zahl n zunächst annähernd zu ermitteln, wurden in Gleichung (8) die unbekannten Quotienten f_2^c/f_1^c und f_2^S/f_1^S gleich 1 gesetzt. Für zwei Konzentrationsketten mit den Thiosulfatkonzentrationen $S'_1 = 1,75$, $S'_2 = 2,00$ und $S'_1 = 1,5$, $S'_2 = 1,75$ ergaben sich Potentiale (Tabelle 3), aus denen sich für n/m die Werte 3,28 und 3,17 berechnen. Unter der vorläufigen Annahme, daß $n = 3$ ist, wurde m nach Gleichung (7) aus den Potentialen ΔE von 8 Konzentrationsketten (vgl. Tabelle 4) berechnet. Die erhaltenen Werte liegen wenig über 1 und beweisen eindeutig, daß nur 1 Silberatom im Komplex enthalten ist. Daß sie überhaupt höher liegen, röhrt daher, daß der Quotient f_1^c/f_2^c aus den Aktivitätskoeffizienten der Komplexionen von den Konzentrationen C_1 und C_2 in Gleichung (2) nicht gleich 1 ist, wie näherungsweise angenommen wurde, sondern einen echten, allerdings sicher nicht viel von 1 abweichenden Bruch darstellt, worauf bereits hingewiesen wurde. Je geringer die absoluten Konzentrationen C_1 und C_2 und je kleiner die Differenz $C_1 - C_2$ ist, um so mehr muß sich f_1^c/f_2^c dem Wert 1 und damit auch m seiner wirklichen Größe ($m = 1$) nähern. Diese Voraussage trifft auch tatsächlich zu, wie aus Tabelle 4 zu ersehen ist. Die Ergebnisse zeigen weiter, daß der für n angenommene Wert zum mindesten angenähert richtig sein

muß, da er ja zur Berechnung von m in Gleichung (7) eingesetzt wurde. Danach enthält eine Lösung von Silberthiosulfat in zweimolarem wäßrigem Natriumthiosulfat hauptsächlich Komplexionen der Formel $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$.

Tabelle 3

Nr.	C	S_1'	S_2'	S_1	S_2	$S_{\text{mitt.}}$	ΔE	n/m
1	0,1	1,750	2,000	1,552	1,802	1,678	0,0122	3,28
2	0,1	1,500	1,750	1,314	1,564	1,439	0,0137	3,16

Temperatur = + 16° C; Sbst. 3: $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_{1,295}]$.

Tabelle 4

Nr.	Sbst.	t° C	C_1	C_2	S'	S_1	S_2	ΔE	m
1	1	0	0,1500	0,0750	2,000	1,760	1,880	0,0193	1,08
2	1	0	0,0750	0,0500	2,000	1,880	1,920	0,0107	1,03
3	1	0	0,0500	0,0375	2,000	1,920	1,940	0,0072	1,04
4	1	0	0,0375	0,0188	2,000	1,940	1,970	0,0171	1,02
5	1	16	0,1500	0,0750	2,000	1,760	1,880	0,0205	1,08
6	1	16	0,0750	0,0500	2,000	1,880	1,920	0,0110	1,06
7	1	16	0,0500	0,0375	2,000	1,920	1,940	0,0078	1,02
8	2	16	0,1000	0,0750	1,500	1,340	1,382	0,0080	1,06

Sbst. 1: $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_{1,397}]$; Sbst. 2: $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_{1,276}]$.

Zur genauen Ermittlung von n konnte man daran denken, durch Zusatz eines passenden Elektrolyten zu dem Halbelement mit der geringeren Thiosulfatkonzentration die ionale Konzentration in beiden Halbelementen auf der gleichen Höhe zu halten und hierdurch die Quotienten f_2^e/f_1^e und f_1^s/f_1^s in Formel (8) dem Wert 1 anzugeleichen. Als geeigneter Elektrolyt kann Natriumsulfat betrachtet werden, dessen Aktivitätskoeffizienten nur wenig geringer als die von Natriumthiosulfat sind. Jedoch besitzt Natriumsulfat eine zu geringe Löslichkeit. Aus diesem Grunde verwandten wir Lithiumsulfat, das aber höhere Aktivitätskoeffizienten als Natriumthiosulfat besitzt. Die Versuchsergebnisse und die Versuchsdaten sind aus Tabelle 5 zu ersehen. Es wurde je eine Reihe von Konzentrationsketten mit den Gesamtsilberkonzentrationen $C = 0,1000$ und $0,0750$ zusammengestellt. Beide Reihen weisen in dem Gang für n ein Maximum auf, nach dessen Überschreitung eine geringe Abnahme stattfindet. Dies zeigt, daß bei den höheren Thiosulfatkonzentrationen das Massenwirkungsgesetz trotz des zugefügten Lithiumsulfats in seiner einfachsten Form nicht mehr in genügender Annäherung gültig ist. Es

Tabelle 5

Nr.	Sbst. Nr.	t°	C	S'_1	S'_2	S_1	S_2	ΔE	ΔE Mittel	n/m
1	2	16	0,1000	1,750	2,000	1,593	1,843	0,0103	0,0103	2,84
2	3	16	0,1000	1,750	2,000	1,595	1,845	0,0103	0,0103	2,84
3	2	16	0,1000	1,500	1,750	1,342	1,592	0,0122	0,0122	2,86
4	4	16	0,1000	1,500	1,750	1,342	1,592	0,0121	0,0122	2,86
5	2	16	0,1000	1,250	1,500	1,090	1,340	0,0148	0,0149	2,88
6	2	16	0,1000	1,250	1,500	1,090	1,340	0,0149	0,0149	2,88
7	2	16	0,1000	1,000	1,250	0,844	1,094	0,0183	0,0184	2,84
8	2	16	0,1000	1,000	1,250	0,844	1,094	0,0184	0,0184	2,84
9	2	16	0,0750	1,313	1,500	1,194	1,382	0,0103	0,0103	2,85
10	2	16	0,0750	1,125	1,313	1,005	1,192	0,0122	0,0123	2,88
11	4	16	0,0750	1,125	1,313	1,005	1,192	0,0124	0,0123	2,88
12	2	16	0,0750	0,938	1,125	0,820	1,008	0,0146	0,0145	2,84
13	2	16	0,0750	0,938	1,125	0,820	1,008	0,0144	0,0145	2,84
14	2	16	0,0750	0,750	0,938	0,642	0,829	0,0172	0,0173	2,72
15	2	16	0,0750	0,750	0,938	0,642	0,829	0,0174	0,0173	2,72
16	4	25	0,1000	1,500	1,750	1,342	1,592	0,0127	0,0127	2,88
17	4	25	0,0750	1,125	1,313	1,005	1,192	0,0125	0,0125	2,86

Sbst. 2: $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_{1,276}]$; Sbst. 3: $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_{1,295}]$; Sbst. 4: $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_{1,25}]$.

läßt sich nun zeigen, daß die ohne Verwendung von Lithiumsulfat erhaltenen n -Werte obere, und die mit Lithiumsulfatzusatz gefundenen untere Grenzwerte darstellen.

Bei der Kette mit gleicher Konzentration C an Komplexsalz und verschiedenen Thiosulfationenkonzentrationen (S_1 und S_2) sind die Aktivitätskoeffizienten f^s und f^e der Thiosulfat- bzw. Komplexionen in der konzentrierteren Lösung kleiner als in der verdünnteren, d. h. $f_2^s < f_1^s$ und $f_2^e < f_1^e$ (vgl. Gleichung 8). Demgemäß sind die Quotienten f_2^s/f_1^s und f_2^e/f_1^e kleiner als 1, so daß die Logarithmen derselben negatives Vorzeichen besitzen. Da das Komplexion fünffach, das Thiosulfation dagegen nur zweifach negativ geladen ist, wird eine Herabsetzung der ionalen Konzentration den Aktivitätskoeffizienten des Komplexions in viel stärkerem Maße vergrößern als den des Thiosulfations, so daß der Quotient f_2^e/f_1^e viel kleiner als der Quotient f_2^s/f_1^s wird. Eine Überschlagsrechnung zeigt, daß sich die beiden Summanden $\ln(f_2^e/f_1^e)$ und $\ln(f_2^s/f_1^s)$ in Gleichung (8) etwa wie $(-6) : (-1)$ verhalten müssen. Da sich die Größen $\Delta E \frac{F}{RT}$ und $\ln(S_2/S_1)$ (Gleichung 8) etwa wie $3 : 1$ verhalten, ist auf jeden Fall, wie sich leicht zeigen läßt:

$$\frac{\Delta E \frac{F}{RT} + \ln(f_2^e/f_1^e)}{\ln \frac{S_2}{S_1} + \ln(f_2^S/f_1^S)} < \frac{\Delta E \frac{F}{RT}}{\ln \frac{S_2}{S_1}}. \quad (10)$$

Für die hier durchgeführte, mehr qualitative Betrachtung ist es statthaft, sich auf die von DEBYE und HÜCKEL abgeleitete Beziehung zwischen Aktivitätskoeffizient und der Ionenladung zu stützen, obwohl sie nur bei stark verdünnten Lösungen strenge Gültigkeit hat. Da hier die Ionenradien infolge ihres geringen Einflusses auf das Endergebnis unberücksichtigt bleiben dürfen, erhält man:

$$\ln(f_2^S/f_1^S) = -0,816 z_S^2 (\sqrt{I_2} - \sqrt{I_1}) = -0,816 \cdot 4 (\sqrt{I_2} - \sqrt{I_1})$$

und

$$\ln(f_2^e/f_1^e) = -0,816 z_e^2 (\sqrt{I_2} - \sqrt{I_1}) = -0,816 \cdot 25 (\sqrt{I_2} - \sqrt{I_1})$$

z_S und z_e bedeuten die Ladungen des Thiosulfat- bzw. des Komplexions, I_1 und I_2 die ionalen Konzentrationen der verdünnteren bzw. konzentrierteren Lösung. Aus den beiden Gleichungen folgt weiter:

$$\frac{\ln(f_2^e/f_1^e)}{\ln(f_2^S/f_1^S)} = \frac{-0,816 \cdot 25 (\sqrt{I_2} - \sqrt{I_1})}{-0,816 \cdot 4 (\sqrt{I_2} - \sqrt{I_1})} = \frac{-25}{-4} \approx -6.$$

Ferner ist $\frac{\Delta E (F/RT)}{\ln(S_2/S_1)} \approx \frac{3}{1}$. Wir setzen nun $\frac{\Delta E (F/RT)}{\ln(S_2/S_1)} \approx \frac{3a}{1a}$ und $\frac{\ln(f_2^e/f_1^e)}{\ln(f_2^S/f_1^S)} \approx \frac{-6b}{-1b}$, wobei a und b Proportionalitätsfaktoren sind. Dann ergibt sich aus Gleichung (8), wenn $m = 1$:

$$\frac{\Delta E (F/RT) + \ln(f_2^e/f_1^e)}{\ln(S_2/S_1) + \ln(f_2^S/f_1^S)} \approx \frac{3a - 6b}{1a - 1b}.$$

Hierin ist immer $|3a| > |6b|$ und $|1a| > |1b|$, so daß $|a| > |b|$.

Soll die Ungleichung (10) gelten, so muß $\frac{3a - 6b}{1a - 1b} < \frac{3a}{1a}$ sein, oder anders ausgedrückt: $\frac{3a - 6b}{1a - 1b} - \frac{3a}{1a} < 0$. Wie man sich leicht überzeugen kann, ist dies auch der Fall, womit die Ungleichung (10) bewiesen ist.

Wenn sich also unter Vernachlässigung der Aktivitätskoeffizienten für n/m ein Wert von 3,28 berechnet, so kann man mit Sicherheit annehmen, daß bei Berücksichtigung der Aktivitätskoeffizienten für n/m ein kleinerer Wert erhalten wird, so daß die Zahl 3,28 einen oberen Grenzwert darstellt.

Fügt man nun zu dem Halbelement mit der verdünnteren Thiosulfatlösung eine dem fehlenden Thiosulfat ($S_2' - S_1'$) äquivalente Menge Lithiumsulfat, so wird, da dessen Aktivitätskoeffizienten größer als die des Natriumthiosulfats sind, $f_2^e > f_1^e$ und $f_2^S > f_1^S$, so daß die Quotienten f_2^e/f_1^e und f_2^S/f_1^S größer als 1 sind und die Logarithmen derselben positives Vorzeichen erhalten. Dies hat zur Folge, daß nunmehr

$$\frac{\Delta E \frac{F}{RT} + \ln(f_2^e/f_1^e)}{\ln \frac{S_2}{S_1} + \ln(f_2^S/f_1^S)} > \frac{\Delta E \frac{F}{RT}}{\ln \frac{S_2}{S_1}} m. \quad (11)$$

Findet man also bei Zugabe von Lithiumsulfat und Vernachlässigung der Aktivitätskoeffizienten für n/m einen Wert von 2,84, so darf man als sicher annehmen, daß sich bei Berücksichtigung der Aktivitätskoeffizienten für n/m ein größerer Wert errechnet. Die Zahl 2,86 ist danach als unterer Grenzwert zu betrachten. Der richtige Wert für n bei einer mittleren Thiosulfationenkonzentration von 1,7 wird demnach zwischen 3,28 und 2,86, d. h. also sehr nahe bei 3 liegen.

Zu den Tabellen 3, 4 und 5 ist im einzelnen noch folgendes zu sagen. Die erste Versuchsreihe zur Ermittlung von m (Tab. 4, Nr. 1—4) wurde der Einfachheit halber bei 0° C ausgeführt. H. BRINTZINGER ermittelte die Dialysenkoeffizienten bei + 20° C. Obwohl von vornherein nicht einzusehen war, daß die Temperatur die Zahl m der im Komplex gebundenen Ag-Atome beeinflussen würde, führten wir noch eine zweite Versuchsreihe bei + 16° C aus (Tabelle 4, Nr. 5—7). Wie nicht anders zu erwarten war, wurden für m Werte erhalten, die innerhalb der Fehlergrenze mit denen der ersten Reihe übereinstimmen. Die m -Werte für 0° und 16° C wurden entsprechend Gleichung (7) nach folgender Formel berechnet:

$$m = \frac{k}{\Delta E} \log \frac{C_1 [2 - C_2 (3 - 1,397)]^3}{C_2 [2 - C_1 (3 - 1,397)]^3};$$

bei 0° ist $k = 0,0541$, bei 16° $k = 0,05729$.

Die Messung der Konzentrationskette Nr. 8 (Tabelle 4) wurde ausgeführt, um zu zeigen, daß die Zahl m unabhängig von der Thiosulfatkonzentration ist. Bei der niedrigeren Thiosulfatkonzentration $S' = 1,50$ wurde für m der Wert 1,06 erhalten. Die Berechnung erfolgte nach der Formel:

$$m = \frac{0,05729}{0,0080} \log \frac{0,10 [1,50 - 0,0750 (3 - 1,276)]^3}{0,0750 [1,50 - 0,10 (3 - 1,276)]^3}.$$

Die in Tabelle 3 für die Zahl n der komplex gebundenen Thiosulfatreste angegebenen Werte wurden entsprechend Gleichung (8) unter Vernachlässigung der unbekannten Aktivitätskoeffizienten berechnet nach der Formel:

$$n = \frac{\Delta E}{0,05729 \log \frac{S_2' - 0,10(n - 1,295)}{S_1' - 0,10(n - 1,295)}}.$$

Die Versuche unter Zusatz von Lithiumsulfat zur Ermittlung von n (Tabelle 5) wurden bei 16° bzw. 25° ausgeführt, da bei 0° ein Auskristallisieren von Natriumsulfat erfolgte. Die bei 25° ausgeführten Messungen (Nr. 16 und 17) sollen im Vergleich zu den anderen (Nr. 1—15) zeigen, daß die Temperatur keinen nennenswerten Einfluß auf die Zahl n ausübt. Dieser Befund ist wichtig, da die Messungen zur Ermittlung von m bei 0° ausgeführt wurden, während man in die zur Berechnung von m dienende Gleichung (7) für n den bei 16° gültigen Wert $n = 3$ einsetzte. Bei einer starken Temperaturabhängigkeit von n wäre dies nicht statthaft gewesen. Berechnet wurde n nach der Formel:

$$n = \frac{\Delta E}{k \log \frac{S_2' - C(n-x)}{S_1' - C(n-x)}}.$$

Bei Verwendung von Substanz 2 war $x = 1,276$, bei Substanz 3 $x = 1,295$ und bei Anwendung der Substanz 4 $x = 1,275$. Bei 16° ist $k = 0,05729$, bei 25° $k = 0,05916$.

Beschreibung der Versuche

Die Potentialmessungen mußten unter vollkommenem Luftausschluß vorgenommen werden, da sich Silber in Gegenwart von Sauerstoff in wäßrigem Natriumthiosulfat auflöst. Aus diesem Grunde wurden auch sämtliche Lösungen mit sauerstoff-freiem Wasser hergestellt und unter Stickstoff aufbewahrt. Diesen befreiten wir nach dem von F. R. MEYER und G. RONGE¹⁾ angegebenen Verfahren durch Überleiten über aktives Kupfer bei 200° vom beigemengten Sauerstoff. Die Entnahme der Lösungen erfolgte mittels einer besonderen Abfüllapparatur, die der von BODLÄNDER und EBERLEIN²⁾ beschriebenen Vorrichtung ähnlich war und ein Abmessen und Abfüllen in die Meßzelle ermöglichte, ohne daß die Lösungen auch nur für Augenblicke mit der Luft in Berührung kamen.

Abbildung 1a (S. 48) zeigt das von uns verwandte Elektrodengefäß. Nach dem Einfüllen der Substanz aus einem langen Wägerohr verschloß man das Gefäß mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen G . In der einen Bohrung befand sich ein T-Stück T , und durch die beiden anderen war ein in Zehntelgrade eingeteilter Thermometer und der elektrolytische Stromschlüssel S geführt. Letzterer war unten mit Filterpapier verstopft und mit einer Kaliumnitrat-Natrium-

¹⁾ F. R. MEYER u. G. RONGE, Angew. Chem. 52 (1939), 637.

²⁾ G. BODLÄNDER u. W. EBERLEIN, Z. anorg. Chem. 39 (1904), 208.

nitratlösung ($1,4\text{ n-KNO}_3$, $0,25\text{ n-NaNO}_3$) gefüllt. Zur Verdrängung der Luft leitete man bei *a* gereinigten Stickstoff ein, der bei entsprechender Stellung der beiden Dreiwegehähne H_1 und H_2 durch das Rohr *b* in die Meßzelle strömte. Die Lösungen, die sich in Büretten unter Stickstoffdruck befanden, wurden auf folgende Weise in die Meßzelle abgefüllt: Bei dauerndem Durchleiten von Stickstoff brachte man das Elektrodengefäß unter die betreffende Bürette und führte durch Heben desselben die lang ausgezogene Spitze der Bürette durch das T-Stück *T* in das Elektrodengefäß, und ließ die benötigte Menge der

Lösung ($20-40\text{ cm}^3$, je nach der angewandten Substanzmenge) ausfließen. Infolge der Rührwirkung des durch *b* einströmenden Stickstoffs löste sich die Substanz schnell auf. Um längere Schlauchverbindungen zu vermeiden, war es notwendig, das Gefäß von der bis dahin benutzten Stickstoffleitung zu trennen und an eine andere, in unmittelbarer Nähe des Thermostaten mündende anzuschließen. Um das Eindringen von Luft zu vermeiden, wurde folgendermaßen verfahren. Man verschloß die beiden Öffnungen des T-Stückes *T* und drehte den Hahn H_1 so, daß der Stickstoff aus der Spitze *d* des Hahnes strömen konnte. Nun entfernte man den mit

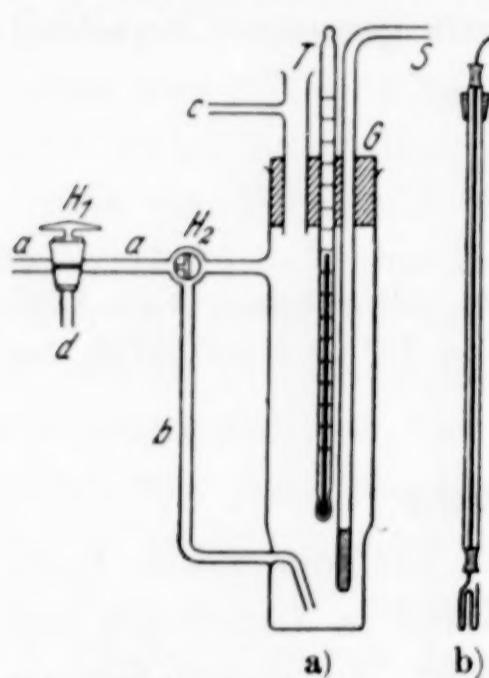


Abb. 1. Elektrodengefäß a) und Silberelektrode b) zur Ausführung von Potentialmessungen unter Luftausschluß

dem Rohr *a* verbundenen Schlauch der Stickstoffleitung und schloß bei *a* die andere Leitung mittels eines kurzen Schlauches an. Man ließ einige Minuten Stickstoff durch die Hahnspitze *d* ausströmen und stellte darauf H_1 derart, daß der Stickstoffstrom wieder durch das Rohr *b* in die Meßzelle eintreten konnte. Man ließ den Stickstoff bei *c* entweichen.

Der elektrolytische Stromschlüssel *S* (Abb. 1a) tauchte in eine Kaliumnitrat-Natriumnitratlösung als Zwischenelektrolyt, der über einen zweiten Stromschlüssel, gefüllt mit der gleichen durch Gelatine gedickten Lösung, mit einer 1 n-KCl -Lösung in Verbindung stand. In diese tauchte der zur 1 n-Kalomelektrode gehörende Stromschlüssel. Letztere befand sich in einem auf 16°C gehaltenen Thermostaten.

Die Silberelektrode (Abb. 1b) bestand aus einem Feinsilberdraht (Durchmesser 1 mm), der mittels Picein in ein Glasrohr eingekittet

war. Die Elektrode führte man durch das T-Stück T (Abb. 1a) in das Elektrodengefäß ein. Diese Anordnung gestattete es, die Elektrode während eines Versuches beliebig oft auszuwechseln. Vor Gebrauch wurde das etwa 15 cm herausragende, mehrmals umgebogene Ende des Silberdrahtes mit feinstem Schmirgelpapier und darauf mit angefeuchtetem Filtrierpapier abgerieben. Die mit den so vorbereiteten Elektroden in Silbernitratlösungen gemessenen Potentiale ließen sich innerhalb von 0,5 MV reproduzieren. Meist waren die Abweichungen zwischen mehreren hintereinander ausgeführten Messungen bei gleichbleibender Elektrodenflüssigkeit wesentlich geringer. Die Elektroden stellten sich innerhalb von 20 Min. bis zur vollständigen Konstanz ein. Die graphische Darstellung Abb. 2 gibt ein Bild von der Reproduzierbarkeit der in 0,1 n-Silbernitratlösung gemessenen Potentiale und veranschaulicht die beobachteten Einstellzeiten.

Von A. KIRSCHNER¹⁾ sowie von I. M. KOLTHOFF²⁾ wurden ebenfalls Elektroden benutzt, die den unsrigen ähnlich waren. A. KIRSCHNER reinigte sie mit Schmirgelpapier und glühte sie schwach aus. Die Reproduzierbarkeit lag jedoch innerhalb von 2 MV. I. M. KOLTHOFF behandelte den nur am oberen Ende mittels eines Kupferzylinders mit dem Glasrohr luftdicht verbundenen Silberdraht ebenfalls mit Schmirgelpapier. Er erzielte auf diese Weise Potentialwerte, die sich bis zu 3 MV voneinander unterschieden. Wir fanden, daß die Dreiphasengrenzfläche Silber-Flüssigkeit-Gas für die Einstellung der Elektrode und die Reproduzierbarkeit der Potentialwerte ungünstig ist.

Um die Brauchbarkeit unserer Elektrode und Meßvorrichtung zu prüfen, haben wir die Potentialdifferenzen bestimmt, die sich bei fortlaufender Verdünnung einer 0,1 n-Silbernitratlösung ergaben, wobei die 1 n-Kalomelektrode als Bezugselektrode verwandt wurde. Die zu zwei benachbarten Ag-Konzentrationen C_1 und C_2 gehörenden Potentiale E_1 und E_2 voneinander subtrahiert, ergaben das Potential ΔE der Konzentrationskette mit den gleichen Ag-Konzentrationen C_1 und C_2 . Die Messungen wurden in Stickstoffatmosphäre ausgeführt, und die Verdünnungen durch Zufließenlassen von sauerstoff-freiem Wasser aus der Abfüllapparatur vorgenommen. Die bei 0° C gefundenen Potentiale ΔE der Konzentrationsketten sind aus Tabelle 6 zu er-

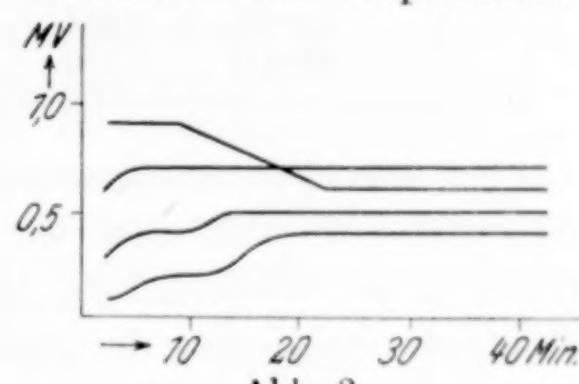


Abb. 2
Einstellung des Potentials der Silberelektrode in 0,1 n- AgNO_3

¹⁾ A. KIRSCHNER, Z. physik. Chem. **79** (1912), 245.

²⁾ I. M. KOLTHOFF, Z. anorg. allg. Chem. **119** (1921), 202.

sehen. Sie sind den nach der NERNST'schen Formel unter Verwendung der von A. ABEL¹⁾ angegebenen Aktivitätskoeffizienten f_1 und f_2 berechneten Potentialen gegenübergestellt. Die Abweichungen zwischen gefundenen und berechneten Werten betragen im Maximum 0,4 MV.

Tabelle 6

Nr.	C_1	f_1	C_2	f_2	$\Delta E_{\text{ber.}}$	$\Delta E_{\text{gef.}}$
1	0,1000	0,724	0,055	0,793	0,0142	0,0138
2	0,0500	0,793	0,0333	0,830	0,0085	0,0083
3	0,1000	0,724	0,0100	0,897	0,0491	0,0494
4	0,0100	0,897	0,0050	0,925	0,0157	0,0160
5	0,0050	0,925	0,0033	0,936	0,0093	0,0093
6	0,0100	0,897	0,0010	0,954	0,0527	0,0524
7	0,0010	0,954	0,0005	0,982	0,0156	0,0155
8	0,0005	0,982	0,0003	0,992	0,0093	0,0095

Bei den Potentialmessungen mit den Lösungen von Natriumthiosulfat-Silberthiosulfat war die Reproduzierbarkeit nicht so gut. Durch öftere Wiederholung der Messung mit frisch abgeschmiedelter Elektrode wirkte man der größeren Unsicherheit entgegen, so daß die Potentiale gleicher Konzentrationsketten bei zwei Meßreihen im Maximum nur um 0,2 MV voneinander abwichen, wie aus Tabelle 5 hervorgeht.

Ausführung der Messungen. Nach Einführung der Elektrode in das Elektrodengefäß ließ man zunächst 5 Minuten lang den Stickstoffstrom aus dem Rohr *b* (Abb. 1a) durch die Flüssigkeit perlen. Dann stellte man den Dreieghahn H_2 derart, daß der Stickstoff durch die geradlinige Verlängerung des Rohres *a* in das Meßgefäß strömen konnte. Nach weiteren 3 Minuten wurde bei unbewegter Flüssigkeit mit der Messung begonnen, die nach der üblichen POGGENDORF'schen Kompensationsmethode ausgeführt wurde. Wenn sich das Potential innerhalb von 20 Minuten nicht mehr änderte, wurde die Elektrode herausgenommen, erneut abgeschmiedelt, und abermals zur Wiederholung der Messung eingesetzt. War die Abweichung gegenüber der ersten Messung größer als 0,3 MV, wurde die Elektrode nochmals erneuert und die Messung ein drittes Mal wiederholt. Bei der Bestimmung der Zahl *m* im Komplex enthaltener Ag-Atome verdünnte man fortlaufend mit der Natriumthiosulfatlösung und erhielt so eine Meßreihe mit abnehmender Ag-Konzentration und annähernd gleichbleibender Thiosulfationenkonzentration. Bei der Bestimmung

¹⁾ A. ABEL, Diss. Braunschweig 1929.

von n (Zahl der komplex gebundenen Thiosulfatreste) mußte für jede Thiosulfatkonzentration eine neue Lösung mit neuer Substanzeinwaage bereitet werden.

Darstellung von Natriumsilberthiosulfat. Das Komplexsalz wurde nach der Vorschrift von ROSENHEIM und TREWENDT¹⁾ auf folgende etwas modifizierte Weise gewonnen. In eine Lösung von 13 g Natriumthiosulfat in 30 cm³ Wasser wurde bei Eiskühlung unter energischem Rühren eine Lösung von 6 g Silbernitrat in 70 cm³ Wasser tropfenweise zugegeben. Die sich bräunende Flüssigkeit ließ man etwa 1 Stunde bei Eiskühlung stehen und filtrierte dann durch ein Membranfilter vom ausgeschiedenen Silbersulfid ab. Zu dem eisgekühlten, farblosen Filtrat wurde in kleinen Portionen stark gekühlter Alkohol unter kräftigem Umschwenken zugegeben. Wenn die beim jeweiligen Versetzen mit Alkohol auftretende Trübung nur noch langsam verschwand, wurde mit einem Glasstab an der Gefäßwandung gekratzt, um die Kristallisation auszulösen. Nach Zusatz des gesamten Alkohols blieb das Reaktionsgemisch bei Eiskühlung im Dunkeln stehen, bis sich der weiße Niederschlag abgesetzt hatte. Er wurde dann abgesaugt, mit eiskaltem 50%igem Alkohol und schließlich mit reinem Alkohol gewaschen und im Vakuumexsikkator über Chlorcalcium getrocknet. Wesentlich für eine gute Haltbarkeit des Präparates ist das gründliche Auswaschen; sämtliches anhaftende Natriumthiosulfat muß entfernt werden. Andernfalls bräunt sich die Substanz sehr bald als Folge einer Zersetzung unter Bildung von Silbersulfid. Da das Komplexsalz eine etwas wechselnde Zusammensetzung aufwies, mußte jedes Präparat von neuem analysiert werden. Zur Thiosulfatbestimmung wurde es in 100 cm³ Wasser gelöst, mit 3 g Kaliumjodid versetzt und die durch ausgefallenes Silberjodid getrübte Lösung mit 0,1 n-Jodlösung titriert. Zur Silberbestimmung löste man die Substanz in 100 cm³ Wasser unter Zusatz von 2 g Kaliumcyanid und schied das metallische Silber elektrolytisch bei 2,5 V Klemmenspannung ab.

Die vier zur vorliegenden Untersuchung verwandten Präparate hatten folgende Zusammensetzung:

Sbst. Nr. 1: S₂O₃ 48,17% Ag 33,18%
Ag : S₂O₃ = 1 : 1,397

Sbst. Nr. 2: S₂O₃ 47,14% Ag 35,54%
Ag : S₂O₃ = 1 : 1,276

Sbst. Nr. 3: S₂O₃ 47,68% Ag 35,43%
Ag : S₂O₃ = 1 : 1,295

Sbst. Nr. 4: S₂O₃ 47,80% Ag 36,07%
Ag : S₂O₃ = 1 : 1,275.

Herstellung der Natriumthiosulfatlösung. Zur Herstellung der 2-mol. Natriumthiosulfatlösung wurde das MERCK'sche Präparat pro analysi verwandt. Man löste es in Wasser, das vorher im Stickstoffstrom ausgekocht war, und filtrierte nach 12-stündigem Stehen unter Verwendung eines Membranfilters von den minimalen

¹⁾ A. ROSENHEIM u. G. TREWENDT, Ber. dtsch. chem. Ges. **61** (1928), 1731.

Mengen ausgeschiedenen Schwefels ab. Das klare Filtrat goß man sofort in die Vorratsflasche der Abfüllapparatur, durch die kontinuierlich gereinigter Stickstoff geleitet wurde.

Zusammenfassung

Mit Hilfe von Potentialmessungen von Konzentrationsketten konnte gezeigt werden, daß sich beim Auflösen von Natrium-Silberthiosulfat in 2-mol. Natriumthiosulfatlösung Komplexionen bilden, die nur 1 Ag-Atom enthalten und bei einer Gesamtsilberkonzentration bis zu 0,15 der Formel $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$ entsprechen.

Bonn, Anorganische Abteilung des Chemischen Instituts der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. März 1941.

Lösungen von Sauerstoff in metallischem Titan

Von PAUL EHRLICH

Mit 5 Abbildungen im Text

Vor einiger Zeit wurde über eine Untersuchung der Phasenverhältnisse im System Titan-Sauerstoff berichtet¹⁾. Dabei ergab sich, daß bei Sauerstoffgehalten, die geringer sind als $TiO_{0,6}$, ein Zweiphasengebiet besteht. Die wenigen Linien der zweiten Phase, die beobachtbar waren, waren gegenüber den stärksten Titanlinien etwas verschoben. Es bestand daher die Vermutung, daß es sich um Titan handelt, dessen Gitter durch die Aufnahme von Sauerstoff etwas verändert war. Die bald darauf durchgeföhrten Untersuchungen führten zu einer vollen Bestätigung dieser Annahme. Die Arbeit mußte jedoch vor ihrem endgültigen Abschluß im August 1939 abgebrochen werden, und es war erst jetzt möglich, sie zu Ende zu führen.

Inzwischen ist eine Mitteilung von DE BOER und FAST²⁾ erschienen, die für das Zirkon zu den völlig gleichen Ergebnissen geführt hat und überhaupt für diesen ganzen Fragenkomplex grundlegend ist. Schon 1936 hatten die gleichen Verfasser³⁾ gefunden, daß Metalle wie Zirkon und Titan erhebliche Mengen von Sauerstoff und Stickstoff lösen können und daß dadurch die Leitfähigkeit sowie die Umwandlungerscheinungen der Hoch- in die Tieftemperaturmodifikation wesentlich verändert werden. Im Anschluß daran haben nun in neuester Zeit DE BOER und FAST folgendes festgestellt:

1. Zirkon kann 40 Atom-% Sauerstoff in fester Lösung aufnehmen. Dabei ändern sich die Gitterkonstanten nur wenig. Aus dem Vergleich von Dichtemessungen und Zellendimensionen ergibt sich, daß der Sauerstoff in Form eines Additionsmischkristalles aufgenommen wird.

¹⁾ P. EHRLICH, Z. Elektrochem. angew. phys. Chem. **45** (1939), 362.

²⁾ J. H. DE BOER u. J. D. FAST, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **59** (1940), 161.

³⁾ J. H. DE BOER u. J. D. FAST, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **55** (1936), 459; J. H. DE BOER, W. G. BURGERS und J. D. FAST, Proc. Akad. Wetenschappen, Amsterdam, **39** (1936), 515; J. D. FAST, Metallwirtschaft, **17** (1938), 641.

2. Nach einer sehr eleganten Versuchsanordnung wird ferner gezeigt, daß der Sauerstoff bei der Elektrolyse zur Anode wandert. Es steht dies im Gegensatz zu Lösungen von Kohlenstoff in Eisen¹⁾ und Wasserstoff in Palladium²⁾, bei denen sich das gelöste Nichtmetall zur Kathode bewegt.

Bei hier durchgeführten Versuchen ergab sich, daß sich das Titan vollkommen ebenso verhält wie das Zirkon. Überführungsversuche erschienen zunächst nicht erforderlich, da kein Zweifel besteht, daß Titan in dieser Beziehung die gleichen Erscheinungen zeigt, wie das Zirkon.

I. Darstellung der Präparate

Die Darstellung der Präparate erfolgte so, wie es früher beschrieben wurde³⁾. In einem Korundiegel wurden Gemische von metallischem Ti und TiO (bei geringerem Sauerstoffgehalt auch von $\text{TiO}_{0,5}$) mit einem Gesamtgewicht von $\sim 0,7$ g in ein Korundrohr gebracht und bei Hochvakuum im Tammannofen 15 Minuten auf 1500° erhitzt. Die Proben hatten nur unvollkommen durchreagiert; sie sahen metallisch aus, waren leicht gesintert und ließen sich in der Achatreibschale bequem pulvern. Zur Homogenisierung wurden sie nach dem Pulvern nochmals 30 Minuten lang auf 1500° erhitzt.

Bei der Darstellung der Proben mit geringem Sauerstoffgehalt zeigte sich ein geringes Sublimat (vgl. dazu S. 62). Jedoch wurde dadurch die Zusammensetzung nicht wesentlich geändert. So ergab z. B. ein Präparat, daß auf die Zusammensetzung $\text{TiO}_{0,30}$ gemischt war, bei der Analyse (durch Verbrennung im Sauerstoffstrom unter verminderter Druck) die Zusammensetzung $\text{TiO}_{0,31}$. Im folgenden wird stets die aus der Einwaage berechnete Zusammensetzung zugrunde gelegt.

II. Röntgenographische Untersuchung der Präparate

Von den einzelnen Proben wurden Debyeogramme mit $\text{Cu K}\alpha$ -Strahlung (Nickelfilter) aufgenommen. Zur Berechnung der Gitterkonstanten verwendete man Aufnahmen von Präparaten, denen als Eichsubstanz KCl beigemischt war. Für die Intensitätsschätzungen

¹⁾ W. SEITH u. O. KUBASCHEWSKI, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **41** (1935) 551.

²⁾ A. COEHN, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **35** (1929), 676; A. COEHN u. W. SPECHT, Z. Physik **62** (1930), 1; A. COEHN und H. JÜRGENS, Z. Physik **71** (1931) 179.

³⁾ P. EHRLICH, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **45** (1939), 362.

wurden Aufnahmen reiner Substanzen zugrunde gelegt. Die Ergebnisse sind in Abb. 1 zusammengestellt. Diese zeigt, daß von Ti bis zur Zusammensetzung $\text{TiO}_{0,40}$ offenbar ein Einphasengebiet besteht, während bei $\text{TiO}_{0,50}$ und $\text{TiO}_{0,58}$ zwei Phasen vorhanden sind; $\text{TiO}_{0,69}$ zeigt dann nur das Bild der TiO -Phase. Es liegt demnach nur ein schmales Zweiphasengebiet vor.

Zur genaueren Festlegung der Grenzen des Zweiphasengebietes nach der sauerstoffärmeren Seite hin führt eine Betrachtung der Gitterkonstanten. In Tabelle 1 sind die aus den Aufnahmen zu entnehmenden Gitterkonstanten zusammengestellt. Abb. 2 zeigt die prozentuale Änderung der Gitterkonstanten gegenüber dem reinen Gitter, wobei zum Vergleich auch die aus der Arbeit DE BOER und FAST¹⁾ zu entnehmenden Werte für das Zirkon eingetragen sind. Während sich die a -Achse nur bei Beginn der Sauerstoffeinlagerung etwas ändert, ist die Änderung für die c -Achse viel stärker und namentlich bei größeren Sauerstoffgehalten sehr ausgeprägt. Das Verhältnis c/a , das zunächst deutlich kleiner ist, als es der idealen hexagonal-

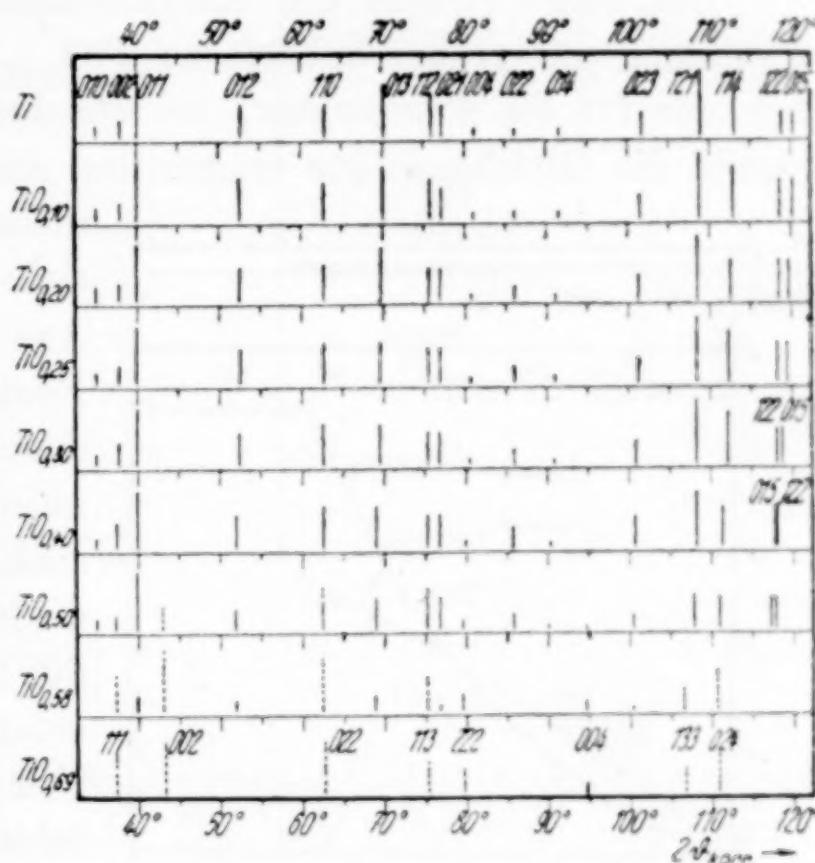


Abb. 1. Röntgenaufnahmen (Titanphase und Übergangsgebiet zur TiO -Phase)

Tabelle 1
Änderung der Gitterkonstanten der Titan-Phase bei Aufnahme von Sauerstoff

	a in Å	c in Å	c/a
Ti	2,949	4,727	1,602
$\text{TiO}_{0,10}$	2,954	4,733	1,602
$\text{TiO}_{0,20}$	2,958	4,750	1,606
$\text{TiO}_{0,25}$	2,959	4,757	1,608
$\text{TiO}_{0,30}$	2,960	4,766	1,610
$\text{TiO}_{0,40}$	2,958	4,801	1,623
$\text{TiO}_{0,50}$	2,959	4,810	1,626
$\text{TiO}_{0,58}$	2,959	4,810	1,626

¹⁾ J. H. DE BOER u. J. D. FAST, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 59 (1940), 161.

dichtesten Kugelpackung ($\frac{c}{a} = 1,633$) entspricht, nähert sich bei größeren Sauerstoffgehalten dem idealen Wert. Die Verhältnisse beim Zirkon sind, wie die Abb. 2 zeigt, grundsätzlich die gleichen.

Die obere Grenze des Einphasengebietes ergibt sich aus der Abbildung mit großer Schärfe zu $\text{TiO}_{0,42}$. Dieser Wert gilt natürlich nur für die Temperatur, bei der beim Abkühlen unserer Präparate die Gleichgewichte eingefroren sind. Etwas Bestimmtes über

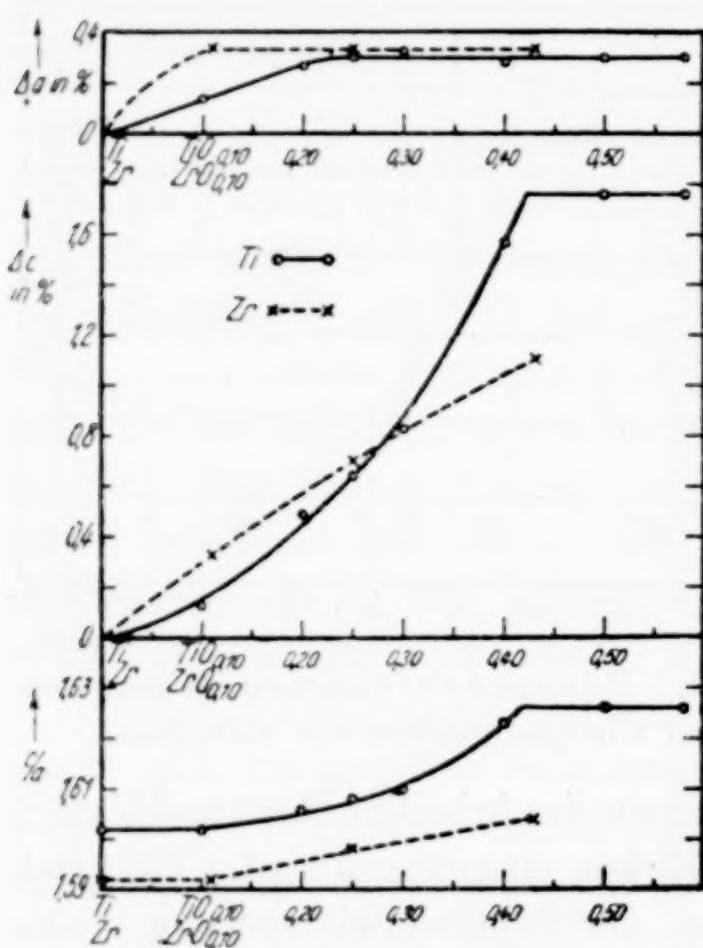


Abb. 2
Änderung der Gitterkonstanten
in % und Achsenverhältnis c/a

diese Einfriertemperatur läßt sich zur Zeit noch nicht sagen. Aus der Tatsache, daß in den Röntgendiagrammen niemals Andeutungen für die Hochtemperaturform des Titans¹⁾ gefunden sind, ist wohl zu schließen, daß die Einfriertemperatur unterhalb 900° liegt. Damit würde übereinstimmen, daß ein zweitägiges Tempern bei 750° keine Verschiebung der Phasengrenze ergab. Obwohl die genaue Feststellung der Festlegung der Löslichkeitsgrenze noch aussteht, wird man wohl annehmen dürfen, daß der an unseren im Tammanofen langsam abgekühlten Präparaten gemessene Wert sich auf etwa 700° — 800° bezieht.

III. Aufbau der Mischkristalle

Zunächst war festzustellen, ob es sich auch bei der Löslichkeit von Sauerstoff in Titan um Additionsmischkristalle handelt. Zu diesem Zwecke mußten Dichtebestimmungen durchgeführt und diese mit den röntgenographischen unter Annahme von Additionsmischkristallen verglichen werden. Dabei war die Annahme zugrunde zu legen, daß auch in den Mischkristallen genau zwei Titanatome pro Elementarzelle vorhanden sind. Die gefundenen Dichten und die daraus berechneten Molräume sind in Tabelle 2 und Abb. 3 miteinander

¹⁾ W. G. BURGERS u. F. M. JACOBS, Z. Kryst. A 94 (1936), 299.

verglichen. Wie man sieht, ist die Übereinstimmung so gut, wie man es nur verlangen kann. Die Abbildung zeigt ferner, daß die Verhältnisse beim Titan und beim Zirkon grundsätzlich die gleichen sind.

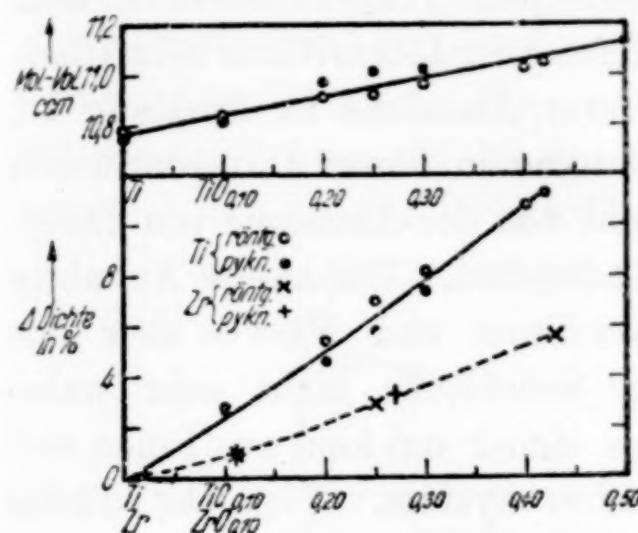


Abb. 3. Molvolumen und Änderung der Dichte

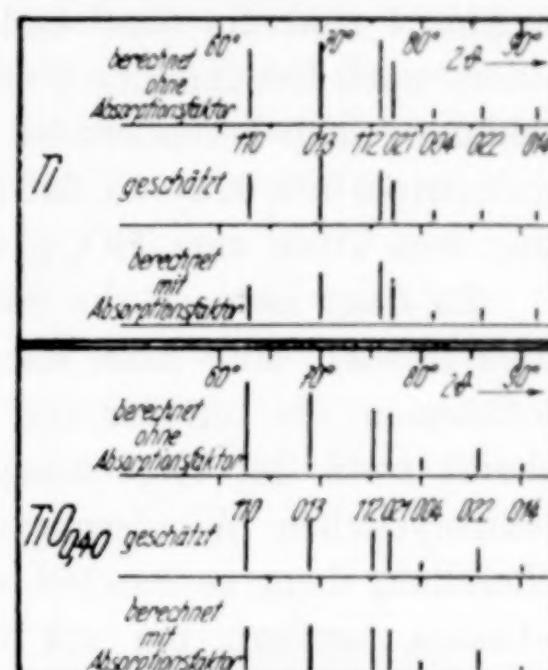


Abb. 4. Intensitätsvergleich für Ti und $TiO_{0,40}$

Damit ist erwiesen, daß die Sauerstoffatome in Lücken des Titangitters eingelagert sind. Die von vornherein naheliegende Annahme ist, daß der Sauerstoff in die Oktaederlücken des Titan-Gitters eingelagert wird, d. h. also in $\frac{2}{3}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{4}$ und $\frac{2}{3}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{3}{4}$. Bei voller Besetzung dieser Lücken würde ein „Anti-NiAs-Typ“

Tabelle 2
Dichten der Titan-Phase bei steigendem Sauerstoffgehalt

Präparat	Dichte		Molvolumen	
	(pykn.)	(röntg.)	(pykn.)	(röntg.)
Ti	4,45 ₄	4,44 ₃	10,7 ₅	10,78
$TiO_{0,10}$	4,57 ₄	4,56 ₆	10,8 ₂	10,84
$TiO_{0,20}$	4,65 ₇	4,68 ₁	10,9 ₇	10,91
$TiO_{0,25}$	4,71 ₄	4,75 ₃	11,0 ₁	10,92
$TiO_{0,30}$	4,78 ₄	4,80 ₈	11,0 ₂	10,96
$TiO_{0,40}$	—	4,92 ₃	—	11,03
$TiO_{0,42}$	—	4,94 ₃	—	11,05
$TiO_{0,50}$	5,01 ₃	—	11,1 ₃	—

vorliegen. Diese Annahme läßt sich durch eine Betrachtung der Intensitätsverhältnisse prüfen. Für die Zusammensetzung $TiO_{0,40}$ wurde die Rechnung unter der Annahme einer statistischen Verteilung der Sauerstoffatome auf die Oktaederlücken durchgeführt und mit den Werten für reines Titan verglichen. Eindeutige Ergebnisse

nisse konnte man nur für das Gebiet zwischen $2\vartheta = 60^\circ$ und $2\vartheta = 100^\circ$ erwarten, da sowohl bei sehr kleinen wie bei sehr großen Werten die unsichere Absorptionskorrektur von zu großer Bedeutung ist. In Abb. 4 sind die ohne und mit Berücksichtigung des Absorptionsfaktors nach RUSTERHOLZ¹⁾ erhaltenen Werte zusammengestellt. Die Abbildung zeigt besonders bei dem Linienpaar 112/021 sowie bei dem Linientripel 004/022/014, daß die Änderung der Intensitäten beim Übergang vom Titan zum $\text{TiO}_{0,40}$ mit unserer Annahme im Einklang ist.

Es fragt sich, ob die Sauerstoffatome in diesen Oktaederlücken Platz haben. Man kann dabei sowohl von der Annahme von Sauerstoffatomen wie von der von Ionen ausgehen. Die zweite Annahme scheint trotz der Ergebnisse von DE BOER und FAST²⁾ über den elektrolytischen Wanderungssinn des Sauerstoffs nicht sehr wahrscheinlich; denn es handelt sich hier sicher um kein aus Ionen aufgebautes, sondern um ein metallisches System. Vielmehr dürfen die Ergebnisse von DE BOER und FAST wohl so zu deuten sein, daß in dem Sinne von BILTZ³⁾ „Halbionen“ vorliegen, d. h. daß das Elektronengas des Metalls um das Sauerstoffatom etwas stärker zusammengezogen ist als um das Titanatom⁴⁾.

Die Annahme, das klar abgegrenzte O^{2-} -Ionen vorliegen, scheidet auch schon aus gittergeometrischen Überlegungen aus. Bei der Zusammensetzung $\text{TiO}_{0,40}$ könnten die Titanionen im Durchschnitt höchstens einfach positiv vorliegen. Den Radius eines Ti^{1+} -Ions wird man kaum kleiner als 1,0 Å ansetzen. Da das O^{2-} -Ion 1,33 Å groß ist, müßte der Abstand von der Oktaedermitte bis zu den Schwerpunkten der Titanionen mindestens 2,3 Å sein. Tatsächlich beträgt der Abstand nur 2,09 Å.

Dagegen ergeben sich unter der Annahme von Sauerstoffatomen keine Schwierigkeiten. Mit einem Titanatomradius von 1,46 Å⁵⁾ ist der maximale Radius der in die Oktaederlücke einführbaren Kugel gleich

¹⁾ A. RUSTERHOLZ, Z. Physik **63** (1930), 1.

²⁾ J. H. DE BOER u. J. D. FAST, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **59** (1940), 161.

³⁾ Vgl. W. BILTZ, Raumchemie der festen Stoffe, Leipzig 1934, S. 224.

⁴⁾ Bei stärker elektropositiven Elementen werden die Verhältnisse oft umgekehrt liegen, wie ja schon der umgekehrte Wanderungssinn vom Kohlenstoff und Wasserstoff in den Systemen Fe/C und Pd/H zeigt. Es ist durchaus wahrscheinlich, daß die Umkehr des Wanderungssinnes vom Grundmetall abhängig ist und daß z. B. Kohlenstoff und Stickstoff in manchen Systemen zum positiven, in manchen zum negativen Pol wandern. Systematische Untersuchungen hierüber wären von großem Interesse.

⁵⁾ Vgl. den Aufsatz von V. M. GOLDSCHMIDT in K. FREUDENBERG, Stereochemie (Franz Deuticke, Leipzig und Wien 1933).

0,63 Å. Der Sauerstoffatomradius läßt sich zu ungefähr 0,6 Å abschätzen. Danach haben die Sauerstoffatome in der Oktaederlücke durchaus Platz.

Raumchemisch ergibt sich für das Gebiet Ti bis $\text{TiO}_{0,42}$ ein Sauerstoffinkrement von nur $\sim 0,7$ ccm d. h. ein Wert der ganz ungewöhnlich tief liegt; genau der gleiche niedrige Wert (0,7 ccm) findet sich beim Zirkon. Eine weitere Parallelie ergibt sich bei den niedrigen Sulfiden des Titans¹⁾. Hier wurde bereits darauf hingewiesen, daß das Schwefelinkrement für das Subsulfid (6 ccm) den Normalwert für Schwefel in halbmetallischen Systemen (12 ccm) stark unterschreitet.

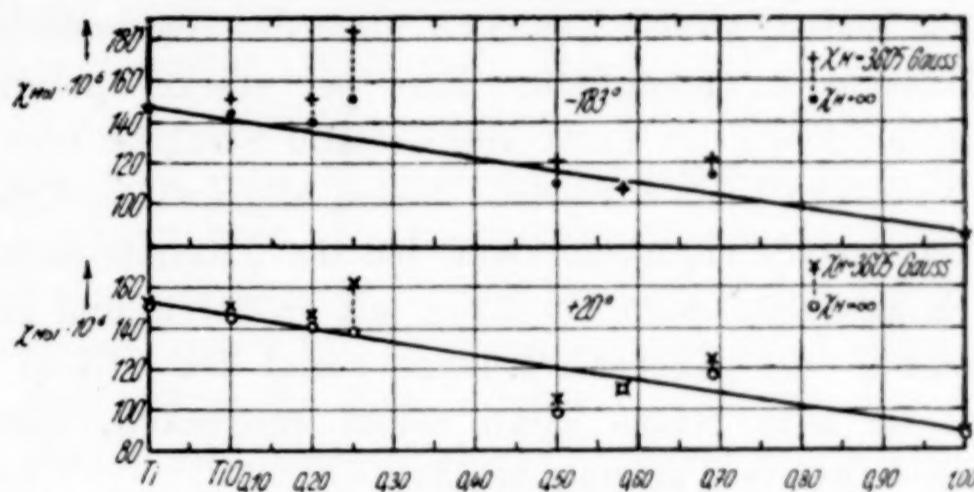


Abb. 5. Isothermen der Molekularsuszeptibilität

Das magnetische Verhalten der Titan-Sauerstoff-Phase zeigt keinerlei Besonderheiten. Einige Präparate zeigten einen ganz schwachen, wohl durch Verunreinigungen bedingten Ferromagnetismus. Die auf $H = \infty$ extrapolierten χ_{Mol} -Werte sind in Abb. 5 zusammengestellt. Das Verhalten zeigt, daß die den Antiferromagnetismus bedingenden Atombindungen des Titans durch Sauerstoffeinlagerung nicht wesentlich verändert werden. Die — schon durch gittergeometrische Überlegungen auszuschließende — Annahme, daß etwa Sauerstoffmoleküle gelöst sein könnten, wird auch durch das magnetische Verhalten widerlegt, da O_2 -Moleküle zu einem starken Paramagnetismus führen müßten.

IV. Übergang der Titan- zur TiO -Phase.

Betrachtet man rein gittergeometrisch die Anti-NiAs- und die NaCl-Struktur, so ergibt sich eine sehr große Ähnlichkeit. In beiden Fällen liegt eine dichteste Packung von Metallatomen vor, in deren Lücken Nichtmetallatome eingelagert sind. Der wesentliche Unter-

¹⁾ Vgl. W. BILTZ, P. EHRЛИCH u. K. MEISEL, Z. anorg. allg. Chem. 234 (1937), 116.

schied liegt darin, daß sich bei der erstgenannten Struktur bereits jede dritte Metallschicht wiederholt, bei der andern dagegen jede vierte. Dementsprechend bilden die Nichtmetallatome im ersten Falle eine hexagonale Packung, im zweiten eine kubisch-dichteste Packung. An sich könnte aus gittergeometrischen Gründen der Anti-NiAs-Typ bis zur Zusammensetzung TiO gehen, da erst dann alle Oktaederlücken voll besetzt werden; ja bei einer nur lückenhaften Besetzung der Metallatomplätze könnte diese Grenze auch überschritten werden.

Nun zeigen jedoch alle bisherigen Erfahrungen, daß bei Oxyden der Zusammensetzung AB der Kochsalztyp offensichtlich die größte Gitterenergie besitzt, soweit natürlich nicht das Radienverhältnis die Koordinationszahl 6 ausschließt. Erst bei stärker polarisierbaren Anionen und Kationen mit nicht vollbesetzter Struktur tritt an seine Stelle der NiAs-Typ¹⁾. Es entspricht diesen allgemeinen Erfahrungen, daß auch im System Titan/Sauerstoff bei der Zusammensetzung TiO und den sich anschließenden Bereichen mit größerem und geringerem Sauerstoffgehalte die Kochsalzstruktur stabil ist. Diese Struktur könnte sich bis zum reinen Titan selbst erstrecken, wenn dieses eine kubisch-dichteste Packung besäße.

Dies ist jedoch nicht der Fall, das Titan besitzt vielmehr annähernd die ideal hexagonal-dichteste Packung. Warum diese beim Metall bevorzugt ist, wissen wir zur Zeit noch nicht. Vielleicht hängt es damit zusammen, daß sich beim Titanmetall besonders starke Atombindungen zwischen den hexagonalen Basisflächen ausbilden, die nicht nur benachbarte, sondern auch weiter entfernte Atome erfassen. Dafür würde unter anderem sprechen, daß der nächste Abstand zwischen zwei Atomen der ersten und dritten Schicht bei der hexagonalen Packung etwas geringer ist als bei der kubisch dichten (im ersten Fall $c = a\sqrt{8/3}$, dagegen im zweiten $c = a\sqrt{3}$; dabei bedeutet a den nächsten Abstand zweier Metallatome). Ferner würde damit übereinstimmen, daß bei der Mehrzahl der Elemente, die hexagonal-dicht kristallisieren, das Achsenverhältnis c/a kleiner ist, als der idealen Struktur entspricht (beim Titan z. B. 1,60 statt 1,63).

Es ist nun ganz verständlich, daß bei Einlagerung von wenig Sauerstoff diese Struktur sich grundsätzlich nicht verändert; denn die Atombindungen in Richtung der c -Achse werden ja zunächst nur wenig gestört werden. Dementsprechend erfolgt zunächst etwa die gleiche Aufweitung in Richtung der c - und der a -Achse. Bei einer weiteren Einlagerung von Sauerstoff dagegen wird die c -Achse

¹⁾ Vergl. z. B. W. KLEMM, Atti X. Congr. int. Chim., Roma 2 (1938), 696.

stärker gedehnt; offenbar werden jetzt die Atombindungen zur übernächsten Schicht in Richtung der *c*-Achse gestört. Das müßte eigentlich eine Erhöhung des Magnetismus bedingen. Da in Wirklichkeit der Magnetismus nicht zunimmt, sondern sogar noch etwas abnimmt, heißt das, daß sich die Zahl der ungebundenen Elektronen nicht vermehrt. Offensichtlich bilden die freiwerdenden Elektronen jetzt neue Atombindungen in Richtung der *a*-Achse. Das drückt sich gittergeometrisch darin aus, daß sich die *a*-Achse von $\text{TiO}_{0,2}$ — beim Zirkon sogar von $\text{ZrO}_{0,1}$ ab — nicht mehr dehnt, sondern trotz der Einlagerung von Fremdatomen konstant bleibt.

Je mehr aber die Lockerung der Atombindungen in Richtung der *c*-Achse zunimmt, desto mehr fallen auch die Voraussetzungen für die hexagonal-dichteste Packung der Titanatome: Das Gitter gleitet jetzt über ein schmales Zweiphasengebiet in die kubisch-dichteste Packung über. Dabei bleiben, wie schon betont, die hexagonalen Ebenen erhalten, es verschiebt sich nur ihre gegenseitige Lage etwas. Daß die Ebenen in sich keine wesentlichen Abstandänderungen erleiden, zeigt schon die Abb. 1 dadurch, daß eine Reihe von Interferenzen der Titan-Phase in der TiO -Phase wiederkehrt; es sind das diejenigen, die durch das Hinübergleiten der hexagonalen Basisfläche nicht gestört werden. Dabei ändern sich in diesen Ebenen auch die Bindungsverhältnisse zwischen den Titanatomen nicht wesentlich, da sich der Magnetismus beim Übergang in die andere Phase nicht merkbar verändert. Auch im Volumen findet sich nur ein ganz kleiner Sprung, der dadurch bedingt ist, daß an der unteren Grenze der TiO -Phase bereits die ersten Lücken in den Titanebenen auftreten, worüber früher bereits ausführlich berichtet worden ist¹⁾.

Zusammenfassend gibt sich somit für das System Titan/Sauerstoff folgendes Bild:

Tabelle 3
Phasenverhältnisse

$\text{TiO}_{2,00}$ bis $\text{TiO}_{1,90}$	α -Phase (Rutil-Typ)
$\text{TiO}_{1,80}$ bis $\text{TiO}_{1,70}$	β -Phase
$\text{TiO}_{1,55}$ bis $\text{TiO}_{1,45}$	Zweiphasengebiet
$\text{TiO}_{1,25}$ bis $\text{TiO}_{0,6}$	γ -Phase (Korund-Typ)
$\text{TiO}_{0,42}$ bis Ti	Zweiphasengebiet
	δ -Phase (Kochsalz-Typ)
	Zweiphasengebiet
	Metall-Phase

¹⁾ P. EHRLICH, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **45** (1939), 362.

Die hier angegebenen Grenzen gelten für die bei unseren Versuchen vorhandenen Einfriertemperaturen, die wohl nicht sehr weit unter 1000° liegen werden (vgl. dazu auch S. 56).

Wie man sieht, sind die Phasenbreiten hier außerordentlich groß; die einzelnen Phasen sind nur durch sehr schmale Zweiphasengebiete getrennt. Das System Titan/Sauerstoff ist somit ein kennzeichnendes Beispiel dafür, daß nicht nur bei Sulfiden, Phosphiden usw., sondern auch bei Oxyden der Übergangselemente das Gesetz der multiplen Proportionen zum mindesten bei hohen Temperaturen seine Bedeutung weitgehend verliert. Wie von KLEMM¹⁾ an anderer Stelle hervorgehoben, ist der Grund für das Nichtstimmen dieses Gesetzes offensichtlich der, daß die Energieunterschiede der Wertigkeitsstufen der Ionen gering sind. Die einzige Zusammensetzung, die eindeutig und scharf ist, ist der Maximalgehalt an Sauerstoff bei TiO_2 . Hier liegt aber auch atomtheoretisch etwas Besonderes vor.

Raumchemisch ist das System dadurch ausgezeichnet, daß die Volumen-Zusammensetzungskurve stark nach unten durchgebogen ist. Auch hierin drückt sich aus, daß bis nahe an die Zusammensetzung TiO_2 heran feste, das Volumen verkleinernde Atombindungen zwischen den Titanatomen vorhanden sind, die auch das magnetische Verhalten maßgebend beeinflussen²⁾.

V. Sublimationserscheinungen der Metallphase

Bereits in der früheren Mitteilung wurde darauf hingewiesen, daß Proben mit geringem Sauerstoffgehalt verhältnismäßig leicht flüchtig sind. Zur näheren Untersuchung der Flüchtigkeitsverhältnisse wurden jeweils 80 mg Substanz in einen Korundtiegel (7 mm Durchmesser, 30 mm hoch) eingefüllt und in einem Quarzrohr von 15 cm Länge nach 5 stündigem Ausglühen bei 600° im Hochvakuum abgeschmolzen und anschließend 36 Stunden bei 1060° erhitzt. Nach dem Abkühlen zeigte sich bei einigen Proben deutlich ein metallisch aussehendes Sublimat, und zwar hatte sich dieses an der Stelle der Quarzwandung niedergeschlagen, die eine Temperatur von ~ 970° hatte. Untersucht wurden Proben der Zusammensetzung $\text{TiO}_{0,70}$, $\text{TiO}_{0,30}$, $\text{TiO}_{0,20}$, $\text{TiO}_{0,10}$ und Ti. Qualitativ war festzustellen, daß der Versuch mit $\text{TiO}_{0,20}$ unter sonst gleichen Bedingungen bei weitem die größte Verdampfung zeigte, während bei $\text{TiO}_{0,30}$ und $\text{TiO}_{0,10}$ nur wenig und bei $\text{TiO}_{0,70}$ und Ti kein Sublimat auftrat. Aus diesem

¹⁾ W. KLEMM, Atti X. Congr. int. Chim., Roma 2 (1938), 696.

²⁾ P. EHRLICH, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 45 (1939), 362.

Ergebnis wäre zu schließen, daß die Sauerstoff gelöst enthaltende Titanphase ein Maximum der Dampfdruckkurve bei der Zusammensetzung $TiO_{0,2}$ zeigt. Bei diesen Versuchen nahm, wie Röntgenaufnahmen zeigten, der Sauerstoffgehalt des Bodenkörpers bei allen Proben, die ein Sublimat ergaben (d. h. mit Ausnahme von Ti selbst sowie von $TiO_{0,70}$), deutlich zu. Das würde besagen, daß das Sublimat sauerstoffärmer ist als der jeweilige Bodenkörper.

Die Untersuchung des Sublates selbst ist außerordentlich schwierig, da es sehr leicht mit allen in Frage kommenden Gefäßmaterialien reagiert. Ein einigermaßen brauchbares Ergebnis erhielt man nur bei einem Versuch, bei dem ein wassergekühltes Quarzrohr so in ein anderes eingeschmolzen war, daß die ganze Apparatur nach dem Einbringen des Korundiegelchens mit der Substanz und sorgfältigem Evakuieren bei 800° abgeschmolzen werden konnte. Das Sublimat war in diesem Falle sehr gering, da durch die Kühlwirkung des Einsatzrohres die Temperatur stark erniedrigt wurde. Andererseits wollte man aus Rücksicht auf die Gasdurchlässigkeit des Quarzes mit der Ofentemperatur nicht über 1150° gehen. Das sehr geringe Sublimat ergab hier ein Röntgendiagramm, das etwa der Zusammensetzung $TiO_{0,2}$ entsprach, während die Zusammensetzung des Bodenkörpers $TiO_{0,23}$ betrug. Diese Änderung der Zusammensetzung liegt nur wenig außerhalb der Fehlergrenze; vielleicht ist doch etwas Luft durch die Wände diffundiert oder das heiße Quarzgerät selbst hat Gas abgegeben¹⁾, wodurch der Dampf sekundär etwas aufoxidiert ist. Zur weiteren Klärung dieser Verhältnisse sind noch größere Vorsichtsmaßregeln erforderlich.

Zur Deutung des Flüchtigkeitsmaximums bei $TiO_{0,2}$ hat man sich nach einem von W. BILTZ²⁾ entwickelten Gedanken die Vorstellung zu bilden, daß durch die Einlagerung von Sauerstoff zunächst die metallische Bindung gelockert wird (Zunahme der Flüchtigkeit); bei weiterer Einlagerung treten dann allmählich elektrostatische Kräfte in den Vordergrund, durch die das Gitter wieder verfestigt, d. h. die Flüchtigkeit also erniedrigt wird.

Herrn Professor Dr. W. KLEMM möchte ich für sein großes Interesse, das er dieser Arbeit entgegengebracht hat, meinen aufrichtigen Dank aussprechen.

Zusammenfassung

Titan kann Sauerstoff in fester Phase lösen; dabei ändern sich die Gitterkonstanten und damit das Molvolumen nur wenig. Während die *c*-Achse bis zur Phasengrenze bei der Zusammensetzung $TiO_{0,42}$ regelmäßig um $1,8\%$ anwächst, kommt die Änderung der *a*-Achse

¹⁾ Vgl. W. BILTZ u. H. MÜLLER, Z. anorg. allg. Chem. **163** (1927), 297.

²⁾ Vgl. W. BILTZ, P. EHRLICH und K. MEISEL, Z. anorg. allg. Chem. **234** (1937), 113.

nach einer Vergrößerung von $0,3\%$ bereits bei der Zusammensetzung $\text{TiO}_{0,2}$ zum Stillstand; dadurch nähert sich das Achsenverhältnis c/a bei $\text{TiO}_{0,42}$ dem der ideal hexagonal-dichtesten Packung. Die Verhältnisse sind denen des Zirkons weitgehend ähnlich.

Der Vergleich der röntgenographisch ermittelten mit den pyknometrisch bestimmten Dichten zeigt, daß Additionsmischkristalle vorliegen, wobei der Sauerstoff atomar in $\frac{2}{3}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{4}$ und $\frac{2}{3}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{3}{4}$ eingelagert wird.

Durch Sauerstoffeinlagerung werden die Kräfte in Richtung der c -Achse gelockert; damit fallen die Voraussetzungen für die hexagonal dichteste Packung. Durch einfaches Hinübergleiten der hexagonalen Basisflächen bildet sich nach Durchschreiten eines sehr schmalen Zweiphasengebietes die TiO -Phase aus, die in Übereinstimmung mit allen anderen Erfahrungen bei den Chalkogeniden der Übergangselemente im NaCl -Typ kristallisiert.

Die Metallphase besitzt etwa bei der Zusammensetzung $\text{TiO}_{0,2}$ ein Maximum der Flüchtigkeit.

Danzig-Langfuhr, Technische Hochschule, Institut für Anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. März 1941.

Synthese von Magnesiumsilikat-Gelen mit zweidimensional regelmäßiger Struktur

Von H. STRESE und U. HOFMANN¹⁾

Mit 4 Abbildungen im Text

Unter den Tonmineralien verdient das Mineral der Bentonite, der Montmorillonit, besonderes Interesse durch das oftmals ungewöhnlich große Suspensionsvolumen und Einbindungsvermögen für unplastische Stoffe. Im Zusammenhang hiermit steht der hohe Wert seines Kationenaustauschvermögens von ungefähr 100 mval/100 g Montmorillonit²⁾. Dazu kommt noch als besondere Eigenart das innerkristalline Quellvermögen, das U. HOFMANN, K. ENDELL und D. WILM³⁾ entdeckten. Die Kristallstruktur des Montmorillonit wird nach U. HOFMANN, E. ENDELL und D. WILM³⁾ sowie E. MAEGDEFRAU und U. HOFMANN⁴⁾ aus pyrophyllitartigen Schichten aufgebaut, Abb. 1 (S. 66).

In seinen wichtigsten Vorkommen ist der Montmorillonit ein wasserhaltiges Aluminiumsilikat und entspricht mehr oder weniger angenähert der Formel: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + n\text{H}_2\text{O}$ oder, wie es die Struktur besser wiedergibt, der Formel: $\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10} + n\text{H}_2\text{O}$. Die natürlichen Vorkommen weichen jedoch häufig von dieser Idealzusammensetzung beträchtlich ab. Das Aluminium kann durch andere Ionen wie Eisen und Magnesium ersetzt sein. Ein bevorzugt Eisen enthaltendes Montmorillonitmineral ist der Nontronit^{5,6)}. Ein technisch hergestelltes Magnesiumsilikat der J. Manville Corporation, das die innerkristalline Quellung des Montmorillonit zeigt, wurde von U. HOFMANN, K. ENDELL und W. BILKE⁵⁾ beschrieben. Auch sonst sind in der Literatur gelegentlich Magnesium enthaltende Bentonite

¹⁾ Dissertation von Diplom-Chemiker H. STRESE, Rostock 1940.

²⁾ U. HOFMANN, K. ENDELL u. D. WILM, Z. angew. Chem. **47** (1934), 539.

³⁾ U. HOFMANN, K. ENDELL u. D. WILM, Z. Kryst. **86** (1933), 340.

⁴⁾ E. MAEGDEFRAU u. U. HOFMANN, Z. Kryst. **98** (1937), 299.

⁵⁾ U. HOFMANN, K. ENDELL u. W. BILKE, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **41** (1935), 469.

⁶⁾ J. W. GRUNER, Amer. Mineralogist **20** (1935), 475.

erwähnt worden. C. W. CORRENS und M. MEHMEL¹⁾ wiesen darauf hin, daß bei geringen Gehalten an Magnesium im Montmorillonit der Brechungsindex vom Magnesiumgehalt abhängig ist. W. NOLL²⁾ hat synthetisch Montmorillonite hergestellt mit sehr beträchtlichem Gehalt an Magnesium neben Aluminium und kürzlich³⁾ diese Mischkristallreihe bis zum reinen Magnesiummontmorillonit fortgesetzt.

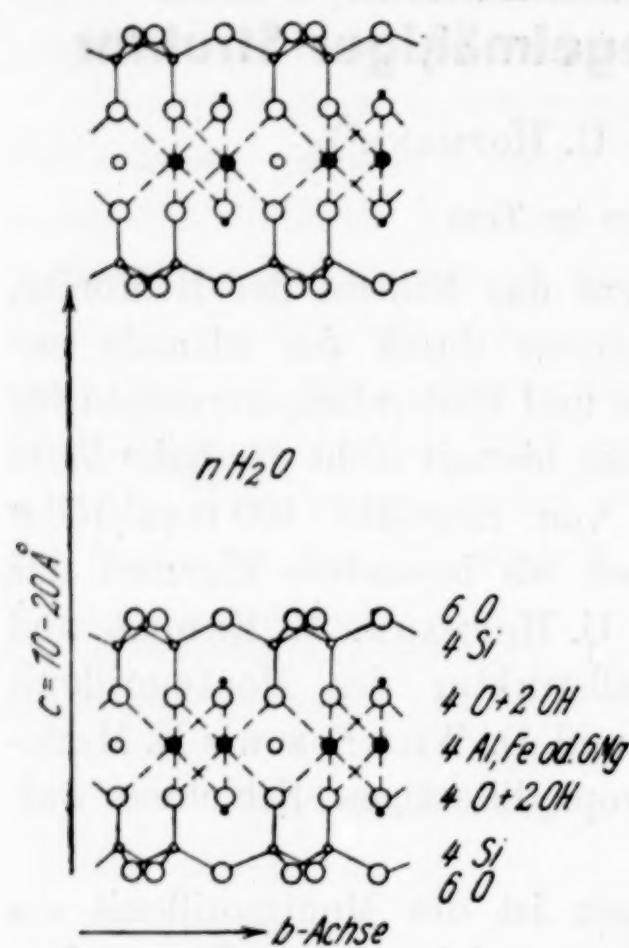


Abb. 1. Schema der Kristallstruktur der Montmorillonit $\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3, 3 \text{MgO}) \cdot 4 \text{SiO}_2$, $+ n\text{H}_2\text{O}$

im folgenden zunächst als „Montmorillonit von Hector“ bezeichnen. Andererseits versuchten wir, ein Magnesiumsilikat von Montmorillonitstruktur synthetisch herzustellen.

Die Synthese der Tonminerale ist von R. SCHWARZ⁶⁾, von v. NIEUWENBURG⁷⁾ und von W. NOLL⁸⁾ durch die Synthese des

¹⁾ C. W. CORRENS u. M. MEHMEL, Z. Kryst. Abt. A **94** (1936), 337.

²⁾ W. NOLL, Chem. d. Erde **10** (1936), 129.

³⁾ W. NOLL, Vortrag, Angew. Chem. **53** (1940), 240.

⁴⁾ W. F. FOSHAG u. A. O. WOODFORD, Amer. Mineralogist **21** (1936), 238.

⁵⁾ G. NAGELSCHMIDT, Mineral. Mag. J. mineral. Soc. **25** (1938), 140.

⁶⁾ R. SCHWARZ u. A. BRENNER bzw. R. WALCKER, Ber. dtsch. chem. Ges. **56** (1923), 1433; Z. anorg. allg. Chem. **145** (1925), 304; Recueil Trav. chim. Pays-Bas **48** (1929), 695; Chem. d. Erde **7** (1932), 566.

⁷⁾ C. J. v. NIEUWENBURG u. H. A. PIETERS, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **48** (1929), 27.

⁸⁾ W. NOLL, Naturwiss. **20** (1932) 366; TSCHERMAK's min. u. petr. Mitt. **45** (1934), 175.

Endlich berichteten W. F. FOSHAG und A. O. WOODFORD⁴⁾ über einen bentonitartigen Ton von Hector in Kalifornien, der als Tonmineral ein recht reines Magnesiumsilikat enthielt. Dieser Ton von Hector wurde darauf von G. NAGELSCHMIDT⁵⁾ im Vergleich mit Montmorillonit, Beidellit und Nontronit untersucht.

Im Verlauf unserer Untersuchungen über Montmorillonit war es für uns wichtig, auch das Endglied dieser magnesiumhaltigen Montmorillonitreihe kennenzulernen. Zu diesem Zweck haben wir einerseits aus dem Bentonit von Hector, den uns durch Vermittlung von Herrn R. E. GRIM Herr W. F. FOSHAG in dankenswerter Weise zur Verfügung stellte, das Tonmineral herauspräpariert, das wir

Kaolins erschlossen worden. Das System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ wurde dann eingehend erforscht durch W. NOLL^{1,2)} mit der Synthese von Montmorillonit, Pyrophyllit, Sericit neben Analcim u. a. Weiter verdienen hier besonderes Interesse die Untersuchungen von W. JANDER und Mitarbeitern³⁾ über das analoge System $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$, die zur Synthese von Serpentin, Talk, Chondroitit und Humit führten, auch wenn diese nicht zu den Tonmineralien im engeren Sinne zu rechnen sind.

W. JANDER benutzte bei seinen Synthesen Gemenge von MgO und Kieselsäure, die dann mit Wasser unter Druck, „hydrothermal“, erhitzt wurden. R. SCHWARZ⁴⁾ und W. NOLL⁵⁾ gingen beide anfangs von einem als Fällungsprodukt erhaltenen Aluminiumsilikat aus, das R. SCHWARZ Prokaolin nannte. Dieser Prokaolin wurde erhalten durch Vereinigung von Natriumsilikatlösung mit Aluminiumchloridlösung und Salzsäure bei einem pH von 4,8—5,0. Es entstand eine kolloidale Adsorptionsverbindung, die in ihrer Zusammensetzung dem Kaolin entsprach. Die Verbindung zeigte röntgenographisch keinerlei kristalline Struktur. Erst durch hydrothermale Behandlung bei etwa 300° und 90 Atmosphären Druck wurde diese amorphe Substanz in den kristallinen Kaolinit übergeführt. In gleicher Weise erwiesen sich auch die vielfach und in verschiedenster Weise in früherer Zeit durch Fällung erhaltenen Aluminiumsilikatgele als amorph, wie z. B. die von H. STREMME⁶⁾ erhaltenen Präparate und die bekannten technisch durch Fällung hergestellten Natriumpermutite.

Zu unserer Überraschung erhielten wir bereits beim Zusammenkochen von Magnesiumchlorid- mit Alkalisilikatlösungen gallertartige Niederschläge, die im Röntgenbild deutliche, ziemlich scharfe Interferenzen gaben, und zwar entsprachen diese Interferenzen den $(hk0)$ - bzw. (hk) -Interferenzen der Tonmineralien (vgl. Tabelle 1, S. 74 und Abb. 3a, S. 70).

¹⁾ W. NOLL, Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont., Beil.-Bd. [Abh.] Abt. A **70** (1935), 65.

²⁾ W. NOLL, Sprechsaal Keram., Glas, Email 1937, Nr. 10—11.

³⁾ W. JANDER u. J. WUHRER sowie R. FETT, Z. anorg. allg. Chem. **235** (1938), 273; **242** (1939), 145.

⁴⁾ R. SCHWARZ u. A. BRENNER bzw. R. WALCKER, Ber. dtsch. chem. Ges. **56** (1923), 1433; Z. anorg. allg. Chem. **145** (1925), 304; Recueil Trav. chim. Pays-Bas **48** (1929), 695; Chem. d. Erde **7** (1932), 566.

⁵⁾ W. NOLL, Naturwiss. **20** (1932), 366; TSCHERMAK's min. u. petr. Mitt. **45** (1934), 175.

⁶⁾ H. STREMME, Zbl. Mineral., Geol., Paläont. **1908**, 622, 661.

Da diese Gele keine vermeßbaren $(00l)$ - oder (hkl) -Interferenzen geben, ist anzunehmen, daß diese Interferenzen von einzelnen Silikatschichten erzeugt werden, die im wesentlichen zweidimensionale Kreuzgitter darstellen. Sie werden darum im folgenden nur mit den beiden Indizes (hk) indiziert.

Meist waren neben diesen (hk) -Interferenzen der verwaschene Ring der amorphen Kieselsäure bei $\vartheta =$ etwa 11° oder einige Interferenzen des Brucits oder anderer Beimengungen zu erkennen. In einer Serie von Fällungsversuchen wurden diejenigen Bedingungen herausgesucht, bei denen das Gel im Röntgenbild ausschließlich und am deutlichsten die (hk) -Interferenzen zu erkennen gab. Diese röntgenographische Prüfung zeigte sich als der beste Weg, die Einheitlichkeit der Präparate zu prüfen. Z. B. gab das Basenaustauschvermögen, das zunächst auch herangezogen wurde, schwankende Werte von 42—68 mval/100 g, die oft, aber durchaus nicht immer, bei Kieselsäure enthaltenden Präparaten höher lagen.

Bei der röntgenographischen Prüfung war die Erkennung amorpher Beimengungen, wie der Kieselsäure, schwierig. Der verwaschene Interferenzring der Kieselsäure lag nahe bei der (11) -Interferenz des Montmorillonits, die dadurch undeutlich wurde. Das günstigste Kriterium für die Abwesenheit der amorphen Kieselsäure war daher die Deutlichkeit dieser (11) -Interferenz, die durch Vergleich mit der auch bei Anwesenheit größerer Kieselsäuremengen noch deutlichen (13) -Interferenz ermittelt werden konnte.

Darstellung der Magnesiumsilikatgele

Im allgemeinen wurden die erhaltenen Magnesiumsilikate nach der Fällung abfiltriert, getrocknet und zerkleinert, darauf wurde ausgewaschen bis zur Cl^- -Freiheit des Waschwassers, was häufig sehr schwer zu erreichen war. Aber selbst nach Entfernung der Cl^- -Ionen wurden die Produkte durch weiteres Auswaschen noch verändert, wahrscheinlich durch allmähliche Entfernung löslicher Silikate.

Als Ausgangsmaterialien wurden verwendet:

1. Magnesiumchlorid (zur Analyse, Schering-Kahlbaum). Hier von wurde eine konzentrierte Lösung hergestellt und deren Gehalt an Mg^{++} und Cl^- bestimmt, wobei Mg^{++} und Cl^- sich äquivalent waren. Durch geeignete Verdünnung wurde jeweils die gewünschte Magnesiumchloridkonzentration erhalten.

2. Kieselsäurehydrat (rein, Schering-Kahlbaum). Dessen SiO_2 -Gehalt wurde zu 76,28% und in einer später benutzten Lieferung zu 79,06% bestimmt.

3. Als basischer Zusatz wurde genommen: Calciumhydroxyd (für analytische Zwecke, Schering-Kahlbaum) bzw. Kaliumhydroxyd (rein, Merck).

Die Röntgenaufnahmen wurden nach dem DEBYE-SCHERRER-Verfahren mit $\text{Cu}-K_\alpha$ -Strahlung, die mit Ni gefiltert war, in Kameras von 57,3 bzw. 114,6 mm Durchmesser angefertigt. Die Substanz wurde in Markrörchen von 0,5 mm Durchmesser eingefüllt.

Die Photometerkurven (Abb. 3) wurden mit der selbstregistrierenden Apparatur der Fa. Schmidt & Haensch hergestellt, die von W. BÜSSEM und B. LANGE¹⁾ im K.W.I. für Silikatforschung entwickelt worden ist.

Bildungsbedingungen: Bei den ersten Versuchen wurden die Magnesiumchloridlösung, Kieselsäurehydrat und Calciumhydroxyd zusammen jeweils 10 Stunden gekocht. Die Konzentration der Chloridlösung war ungefähr 2 normal, das Calciumhydroxyd und die hydratische Kieselsäure wurden in festem Zustand zugegeben.

In der ersten Versuchsreihe (Versuche 1, 2, 3) wurde mit einem Überschuß an Calciumhydroxyd gegenüber der Menge der Cl-Ionen des Magnesiumchlorids gearbeitet. Die Röntgenuntersuchung ergab jedoch hierbei ungelöste Calciumverbindungen wie $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und CaCO_3 sowie Brucit neben dem Magnesiumsilikatgel. Mit einer gegenüber den Cl'-Ionen geringeren Menge an $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Versuch 5) erhielten wir Brucit als Verunreinigung, wenn der Ca-Zusatz beträchtlich kleiner war als der an MgCl_2 .

Als bestes Mischungsverhältnis für den Ansatz wurde gefunden: $\text{Mg} : \text{Si} : \text{Ca} = 1 : 1,33 : 0,95$ (Versuch 18). Das Mg : Si-Verhältnis entspricht der theoretischen Zusammensetzung des Montmorillonits bei vollständiger Besetzung der 6 Oktaederzentren mit 6 Magnesiumatomen. Die Calciummenge war für einen vollständigen Umsatz zu gering, jedoch traten bei diesem Verhältnis weder Calciumverbindungen noch Brucit auf. Am Ende des Kochversuches (10 Stunden) war der anfängliche pH-Wert von 8,5—9 auf 5 gesunken. Die Röntgenaufnahme des getrockneten und ausgewaschenen Produktes zeigte deutlich die (hk)-Interferenzfolge des Montmorillonits.

Das entstandene Produkt enthielt jedoch noch beträchtliche Mengen von amorpher Kieselsäure, die an deren Halo in der Gegend von $\vartheta = 11^\circ$ zu erkennen war. Bei Versuchen mit dem Verhältnis $\text{Mg} : \text{Si} : \text{Ca} = 1 : 2 : 0,95$ war der Halo noch stärker (Versuche 6, 7), während er bei einem Verhältnis von $1 : 1 : 0,95$ (Versuch 17) schwächer war; jedoch traten bei dem letzteren Versuch wieder Interferenzen von Ca-Verbindungen auf.

Eine größere Anzahl von Versuchen wurde mit Kaliumhydroxyd an Stelle von Calciumhydroxyd gemacht. Hier war vorteilhaft, daß vor dem Zusammengeben aller Reaktionspartner die Kieselsäure in der konzentrierten Kaliumhydroxydlösung aufgelöst werden konnte; sie fiel auch bei Verdünnung nicht wieder aus. Mit diesen Ausgangsmaterialien wurde außer dem Einfluß der Zusammensetzung des Ansatzes (und damit des pH-Wertes) auch der Einfluß der Kochzeit und der Konzentration untersucht.

In 4 Versuchen (20a—20d) wurde der Einfluß der Kochzeit untersucht, die Zeiten betrugen: 5, 10, 30 und 90 Stunden. Der Ansatz war im Verhältnis $\text{Mg} : \text{Si} : \text{K} = 1 : 1,33 : 2$ in einer an K- bzw. Mg-Ionen etwa 2 n-Lösung gewählt worden. Während des Kochens wurde dauernd gerührt. Die Röntgenaufnahmen der fertigen Produkte zeigten keine wesentlichen Unterschiede. Mit Verlängerung der Kochzeit trat eine etwas bessere Ausbildung der (11)-Interferenz hervor. (00l)-Interferenzen waren auch bei den längsten Kochzeiten nicht festzustellen.

¹⁾ W. BÜSSEM u. B. LANGE, Z. Kryst. 82 (1932), 474.

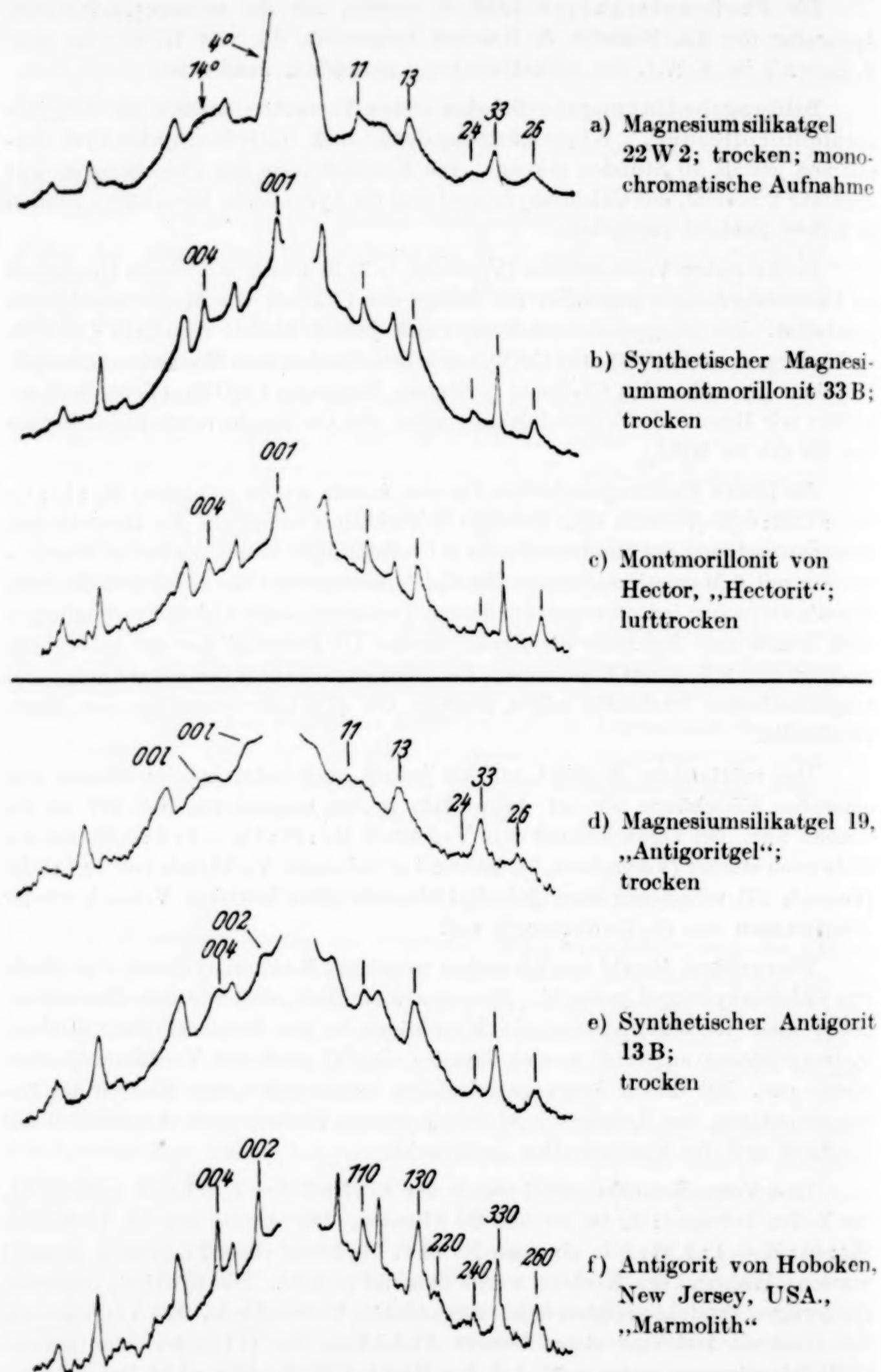


Abb. 3a—f. Photometerkurven der Magnesiumsilikate
Bei der Indizierung von 3f wurde die c-Achse senkrecht zur Silikatschicht gewählt

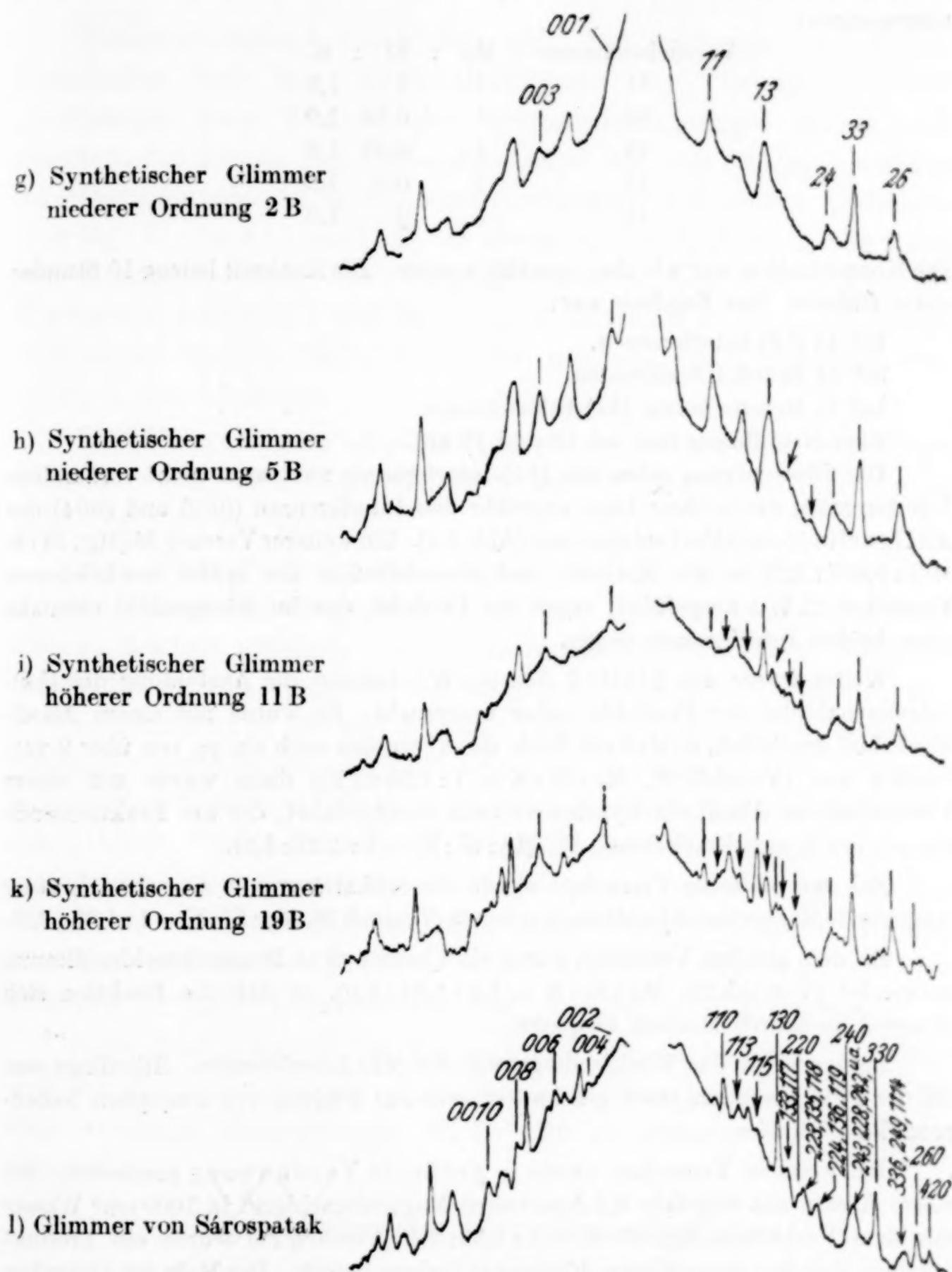


Abb. 3g—l. Photometerkurven der Magnesiumsilikate
Auf den Kurven sind die $(hk0)$ - bzw. (hk) - und die $(00l)$ -Interferenzen mit
Strichen |, die (hkl) -Interferenzen mit Pfeilen ↓ hervorgehoben,
bei 31 geben die Indizes nur eine Auswahl der für manche Interferenzen
möglichen Indizierung wieder

Bei allen bisherigen Versuchen war auf der Röntgenaufnahme der Halo der amorphen Kieselsäure in Erscheinung getreten. In einer weiteren Reihe wurde versucht, durch Verminderung der Silikatzugabe zu einem Punkt zu gelangen, bei dem Kieselsäure restlos reagierte. Dazu wurde von folgenden Ansätzen ausgegangen:

Versuchsnummer	Mg	Si	K
11	1	1	1,9
16	1	0,75	1,9
19	1	0,63	1,9
15	1	0,5	1,9
14	1	0	1,9

Die Konzentration war wie oben gewählt worden. Die Kochzeit betrug 10 Stunden unter Röhren. Das Ergebnis war:

- bei 11 (*hk*)-Interferenzen,
- bei 14 Brucit-Interferenzen,
- bei 15 Brucit- neben (*hk*)-Interferenzen.

Eine Neubildung trat bei 16 und 19 auf.

Die Filme zeigten neben den (*hk*)-Interferenzen zwei sonst nicht vorhandene Interferenzen, die in ihrer Lage ungefähr den Interferenzen (002) und (004) des Antigorits (Serpentins) entsprachen (Abb. 3d). Ein weiterer Versuch 38 (Mg : Si : K = 1 : 0,667 : 2,2) in der Methode und Konzentration des später beschriebenen Versuches 22 W2 ausgeführt, ergab ein Produkt, das im Röntgenbild ebenfalls diese beiden Interferenzen zeigte.

Weiter wurde der Einfluß des pH-Wertes auf die Ausbildung des (*hk*)-Interferenzbildes der Produkte näher untersucht. Es wurde mit einem Alkaliüberschuß gearbeitet, so daß am Ende des Versuches noch ein pH von über 9 vorhanden war (Versuch 28, Mg : Si : K = 1 : 1,33 : 2,7); dann wurde mit einem Unterschuß an Alkali ein Syntheseversuch durchgeführt, der am Reaktionsende ein pH von 5 aufwies (Versuch 27, Mg : Si : K = 1 : 1,33 : 1,5).

Bei zwei weiteren Versuchen wurde die Silikatlösung in die schwach sauer reagierende Magnesiumchloridlösung getropft (Versuch 26, Mg : Si : K = 1 : 1,33 : 2,2).

Bei dem gleichen Verfahren wurde ein Überschuß an Magnesiumchloridlösung verwendet (Versuch 29, Mg : Si : K = 1,5 : 1,33 : 2,0), so daß die Reaktion sich dauernd im sauren Medium abspielte.

Immer zeigte das Röntgendiagramm die (*hk*)-Interferenzen. Allerdings war oft der Film besonders stark geschwärzt, was auf Bildung von amorphen Nebenprodukten hinwies.

Bei weiteren Versuchen wurde in größerer Verdünnung gearbeitet. Bei einem Ansatz mit ungefähr 0,2 Äquivalent Magnesiumchlorid in 1000 cm³ Wasser mit dem Verhältnis Mg : Si : K = 1 : 1,33 : 2,1 (Versuch 21) wurde ein Produkt erhalten, das eine etwas klarere Röntgenaufnahme lieferte. Der Halo der amorphen Kieselsäure war nicht mehr so deutlich ausgeprägt.

Eine weitere Verbesserung der Darstellung wurde dadurch erreicht, daß die Chloridlösung in die Silikatlösung getropft wurde (Versuch 22). Die Verdünnung wurde bei einigen Versuchen (Versuche 30, 31) fortgesetzt bis auf 10⁻² und 10⁻³ Mol auf 1000 cm³ Wasser, die Kochzeit wurde einmal bis auf

75 Stunden ausgedehnt. Es entstand immer das Produkt mit dem (hk) -Interferenzbild. In der Verdünnung 10^{-3} wurde ein Ansatz ohne Kochen bei $30-35^\circ$ belassen; hierbei fiel im Laufe eines Monats ein Niederschlag aus mit ebenfalls deutlichem (hk) -Interferenzbild wie immer, aber ohne $(00l)$ -Interferenzen.

Zusammenfassend ergab sich also, daß Gele mit den charakteristischen (hk) - bzw. $(hk0)$ -Interferenzen der Tonmineralien fast unabhängig vom Wechsel der Versuchsbedingungen immer entstanden: bei Zusatz von Kaliumhydroxyd wie von Calciumhydroxyd zu Magnesiumchlorid und Kieselsäurehydrat; bei einem Verhältnis von Mg : Si von 1 : 1 bis 1 : 2; bei einem p_H der Endlösung von 5—9; bei Konzentrationen der Ausgangslösungen von 0,002—2 n; bei Kochzeiten zwischen 5 und 90 Stunden, sowie auch schon in mäßiger Wärme bei längerer Zeit; endlich bei raschem und langsamem Vermischen der Lösungen.

Die Darstellung des Magnesiumsilikatgeles mit dem klarsten (hk) -Interferenzbild (Versuch 22 W 2) soll hier noch näher beschrieben werden.

Eine Lösung von 0,1 Mol Magnesiumchlorid in 500 cm^3 Wasser wurde in langsamer Folge in 500 cm^3 einer Kaliumsilikatlösung unter stetem Kochen getropft. Die Kaliumsilikatlösung wurde erhalten durch Lösen von 0,133 Mol hydratischer Kieselsäure und 0,22 Mol Kaliumhydroxyd in 500 cm^3 Wasser. Das Lösen geschah am besten in möglichst wenig Wasser mit nachfolgendem Verdünnen. Die Tropfzeit betrug 8—10 Stunden. Nach dem Zutropfen wurde weitere 10 Stunden gekocht. Darauf wurde das Produkt abfiltriert, getrocknet und zerkleinert, was durch Anfeuchten des glasig erstarrten Produktes erleichtert wurde; beim Befeuchten zerspratzten die glasigen Stücke. Das gut zerkleinerte Produkt wurde reichlich ausgewaschen, bis keinerlei Cl' mehr nachzuweisen war, und bei 105° getrocknet.

Nach diesem Ansatz wurden mehrere Gele dargestellt. Nachdem sich die Röntgenbilder als einwandfrei erwiesen hatten, wurden die Gele vereinigt (Bezeichnung: 22 G) und zu näherer Untersuchung benutzt.

Eigenschaften der Magnesiumsilikatgele

Die Röntgenaufnahme zeigt deutlich die (hk) -Interferenzen des Montmorillonits (Abb. 3a, Tabelle 1a). In der Nähe des Durchstoßpunktes bei $\vartheta = 4^\circ$ und in der Gegend von $\vartheta = 14^\circ$ ist eine diffuse Schwärzung vorhanden. In dieser Gegend liegen die beiden intensivsten $(00l)$ -Interferenzen des natürlichen trockenen Montmorillonits.

Tabelle 1
a) Interferenzen des Magnesiumsilikatgels 22 W 2

geschätzte Intensitäten	d (Å)	Indizierung
st	4,55	11; 02
s st	2,58	13; 20
schw	1,70	24; 31; 15
s st	1,52	33; 06
m	1,31	26; 40
s s schw	1,29	42; 35; 17
s s schw	1,15	44; 08
s schw	0,987	19; 46; 53
s schw	0,88	39; 60

b) Interferenzen des Antigoritgels 19

geschätzte Intensitäten	d (Å)	Indizierung
st	ca. 8	002
m-sch	4,5	11; 02
m-sch	ca. 3,7	004
st	2,58	13; 20
s s schw	1,73	24; 31; 17
st	1,54	33; 06
sch	1,31	26; 40;
s s schw	0,99	19; 46; 53
s s schw	0,89	39; 60

Die Übereinstimmung mit der Interferenzfolge des natürlichen vorwiegend Aluminium enthaltenden Montmorillonits¹⁾ ist ausgezeichnet. Bis auf die (0 0 l)-Interferenzen und die beiden sehr schwachen Linien (22) (04) und (28) (37) (51) sind alle Interferenzen erkennbar. Die Werte für die a - und b -Achse sind mit 5,25 und 9,1 Å etwas größer. Außerdem fällt die geringe, aber deutliche Abweichung einiger Intensitäten auf: besonders deutlich wird diese an der (42) (35) (17)-Interferenz; diese ist bei den Magnesiumsilikatgelen sehr schwach gegenüber (26) (40), während bei den Aluminium-Montmorilloniten der Unterschied in der Intensität dieser beiden Interferenzen wesentlich geringer ist. Die gleichen Unterschiede in den Gitterkonstanten und Interferenzintensitäten zeigen die natürlichen, vorwiegend Magnesium enthaltenden Montmorillonite, wie unten am Montmorillonit von Hector besprochen werden wird.

Die Analyse (vgl. Tab. 2) stimmt gut auf das theoretische Verhältnis von Mg zu Si des Montmorillonits $Mg_3(OH)_2 \cdot Si_4O_{10} + nH_2O$.

¹⁾ Vgl. die Interferenztabellen bei E. MAEGDEFRAU u. U. HOFMANN, Z. Kryst. 98 (1937), 299.

Tabelle 2
Chemische Zusammensetzung der untersuchten Magnesiumsilikate

	Magnesium-silikatgele				Antigoritgele				Montmorillonit von Hector „Hectorit“		
	22 W2		22 G		19		38		rein aus- gelesene Stücke	nach dem Auswaschen	
	Gew.-%	Ionenzahlen	Gew.-%	Ionenzahlen	Gew.-%	Ionenzahlen	Gew.-%	Ionenzahlen	Gew.-%	Ionenzahlen	
Glühverlust	12,2		11,9		17,6		18,1		4,8		6,2
SiO ₃ bzw. Si	57,2	8	59,2	8	43,5	4	43,1	4	60,5	8	59,9
Al ₂ O ₃ „ Al									0,4	0,07	1,0
MgO „ Mg	28,6	6,0	28,8	5,8	37,8	5,2	37,4	5,2	28,5	5,61	27,7
CaO „ Ca									0,15	0,02	0,02
K ₂ O „ K	0,8	0,14	0,2	0,04	0,06	0,01	0,09	0,01	0,2	0,04	0,4
Na ₂ O „ Na									4,2	1,08	3,2
Summe	98,8		100,1		98,9 ₆		98,6 ₉		98,7 ₅		98,4 ₂

Bemerkungen: Alle Silikate wurden bei 105° getrocknet. Die Ionenzahlen wurden, weil die Unsicherheit des spezifischen Gewichts einer genauen Berechnung der Anzahl der Ionen im Elementarkörper entgegensteht, auf Si = 8 bzw. = 4 bezogen.

Der geringe Gehalt an K ist wohl austauschfähig gebundenen K-Ionen zuzuschreiben.

Das Basenaustauschvermögen, der S- und (H⁺ Al)-Wert, wurde nach dem bei U. HOFMANN und K. GIESE¹⁾ angegebenen Verfahren bestimmt (vgl. Tab. 3).

Das Gel besitzt mit 48,4 mval/100 g Substanz ein bedeutendes Basenaustauschvermögen, das allerdings das der Montmorillonite nicht erreicht.

Abhängigkeit der Wasseraufnahme vom Wasserdampfdruck: Die bei 105° getrocknete Substanz wurde in kleinen Proben in Wägegläschchen einige Monate in Exsikkatoren bei bestimmtem Wasserdampfdruck aufbewahrt, bis das Gleichgewicht sich eingestellt hatte. Die Proben wurden dann herausgenommen, gewogen und der Glühverlust bestimmt.

Der Vergleich mit einem mit austauschfähigen Mg-Ionen belegten natürlichen, Aluminium enthaltenden Montmorillonit (Bentonit von Geisenheim; vgl. Tab. 3, S. 76) zeigt, daß Ähnlichkeit in den Wasseraufnahmen zwischen dem natürlichen Montmorillonit und dem

¹⁾ U. HOFMANN u. K. GIESE, Kolloid-Z. 87 (1939), 21.

Tabelle 3
Eigenschaften der untersuchten Magnesiumsilikate

	Magnesium-silikatgele 22 W ₂ bzw. 22G	Montmorillo-nit v. Hector „Hectorit“	Montmorillo-nit v. Geisenheim (mit Mg-Ionen belegt)	Antigorit-gele 19 bzw. 38
Spezifisches Gewicht bei 20°, { Wasser bestimmt unter Xylol	2,8 ₆ 2,4 ₃	— 2,7 ₂	— —	— —
berechnet aus Analyse und Achsen:	—	2,8 ₃	— —	— —
Mittlerer Brechungsindex für Na-Licht, nach d. Einbettungsmethode	1,50 ₆	1,52 ₇	1,53	1,46 ₅
Basenaustauschvermögen: NH ₄ -Eintausch (S-Wert) in mval/100 g getrockneter Substanz	48	60	95	130
Basenaustauschvermögen: (H + Al)-Wert in mval/100 g getrockneter Substanz	0	0	5	0
Wassergehalt bei verschiedenen Wasserdampfdrucken in g H ₂ O/100 g geglühte Substanz. (In Klammern) die Werte für den Schichtabstand <i>d</i> (001) in Å	über P ₂ O ₅ üb. 50%ige H ₂ SO ₄ . 28	6,0 (9,7) 15 (12,5)	10,1 (11,8) 25 (14,9)	— —
	über 10%ige H ₂ SO ₄ 52	49 (17,0)	51 (17,8)	—

synthetischen Gel besteht. Bei dem natürlichen Montmorillonit ist mit steigendem Wassergehalt röntgenographisch an Hand der (0 0 1)-Interferenz eine Aufweitung des Gitters in Richtung der *c*-Achse zu beobachten. Bei dem synthetischen Gel ist nur eine geringe Veränderung der Streuschwärzung in der Nähe des Durchstoßpunktes in entsprechender Richtung festzustellen.

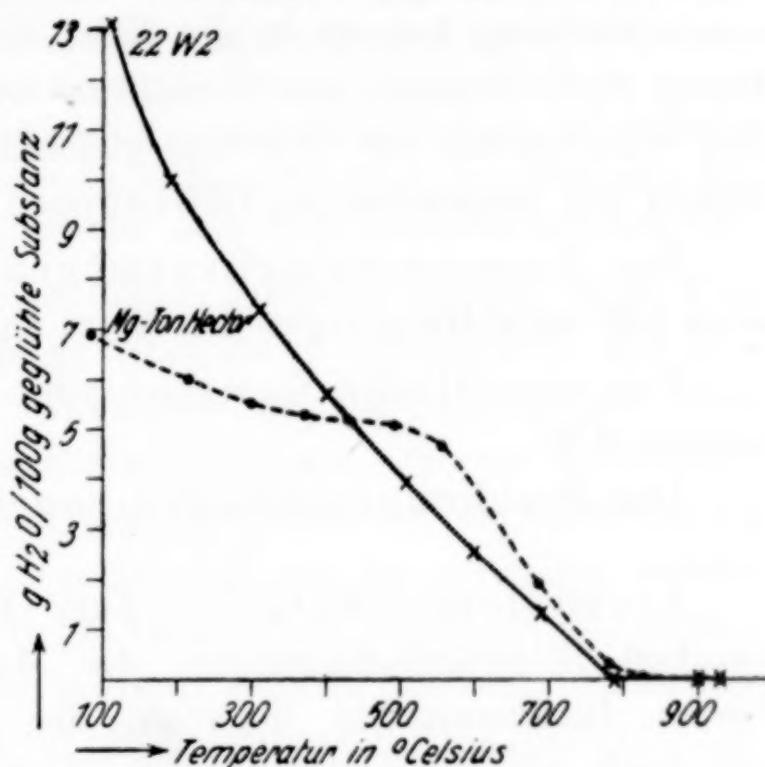
Thermische Entwässerung. Nach dem bei U. HOFMANN und J. ENDELL¹⁾ angegebenen Verfahren wurde eine Entwässerung in der Hochtemperaturwaage durchgeführt (Abb. 2). Die Abbaukurve zeigt einen gleichmäßigen Verlauf, der keinerlei unterschiedliche Bindung des Wassers erkennen läßt. Es läßt sich also nicht unterscheiden zwischen molekular adsorbiertem und in Form von OH-Ionen gebundenem Wasser. Aus dem Vergleich mit Montmorillonit ist es wahrscheinlich, daß bei niederen Temperaturen (z. B. bei 100°) noch molekular adsorbiertes Wasser vorhanden ist.

¹⁾ U. HOFMANN u. J. ENDELL, Angew. Chem. 52 (1939), 708, Beiheft Nr. 35.

Das spezifische Gewicht wurde im Pyknometer unter Wasser und unter Xylol nach sorgfältigem Evakuieren ermittelt. Es betrug bei 20° C unter m-Xylol 2,43, unter Wasser 2,86.

Das Brechungsvermögen wurde nach Trocknen auf 105° durch Einbettung in Mischungen von Olivenöl, Cedernholzöl und α -Bromnaphthalin unter Beobachtung der BECKE'schen Linie im Natriumlicht zu 1,50₆ bestimmt. Nach dem Eintragen in die Ein-

Abb. 2
Thermische Entwässerung
des Magnesiumsilikatgels 22 G
und des Montmorillonits von
Hector „Hectorit“



	100°	200°	300°	400°	500°	600°	700°	800°	900°	
Erhitzungs- dauer in Tagen	2	3	2	6	7	8	2	1	3	22 G
	6	7	14	7	13	3	9	10	9	Hectorit

bettungsflüssigkeit stieg der Brechungsindex des Gels zunächst noch an. Es wurde gewartet, bis das Brechungsvermögen konstant geworden war.

Bei den Eigenschaften ist noch die geringe Säurebeständigkeit des Produktes zu erwähnen. Durch 1%ige Essigsäure wurde in der Kälte bei mehrstündigem Schütteln die Verbindung erheblich angegriffen. Im Röntgenbild waren die Interferenzen bedeutend schwächer, der Halo der Kieselsäure verstärkt.

Die Antigorite 19 und 38 zeigten in den Röntgenaufnahmen die gleichen (*h k*)-Interferenzen wie das Präparat 22 W 2 (vgl. Abb. 3d und Tab. 1) mit den Achsen 5,3 und 9,2 Å, dazu zwei unscharfe Interferenzen bei etwa 8 und 3,7 Å, die offenbar der dritten Achse zuzuordnen sind, die hier die *c*-Achse ist. Sie entspricht der *a*-Achse des Serpentins in der üblichen Aufstellung. Ihr Wert ist dann gleich

etwa 15 Å und jedenfalls größer als beim Serpentin (14,6 Å). Dabei sind die beiden Interferenzen als (0 0 2) und (0 0 4) indiziert, was willkürlich ist, weil durch das Fehlen von (hkl) -Interferenzen keine Entscheidung möglich ist, um welche Vielfache von (0 0 1) und (0 0 2) es sich hier handelt.

Wie die Analyse (Tab. 2) zeigt, ist der Magnesiumgehalt dieser Produkte viel höher, als bei den bisher beschriebenen Gelen. Die Zusammensetzung kommt in die Nähe der des Serpentins $Mg_6(OH)_6 \cdot Si_4O_{11} \cdot H_2O$, erreicht das Verhältnis von 6 Mg auf 4 Si aber nicht. Der Wassergehalt der Gele liegt gleichfalls höher, wie es dem höheren Gehalt des Serpentins an OH-Gruppen entspricht.

Das Basenaustauschvermögen (vgl. Tab. 3) übertrifft mit etwa 130 mval/100 g sogar den Wert des Montmorillonits (100 mval).

Das spezifische Gewicht von 19 betrug unter Wasser gemessen 2,29.

Das Brechungsvermögen von 19 betrug 1,46₅.

Aluminumsilikatgele. Zum Vergleich wurden unter den gleichen Bildungsbedingungen, die Magnesiumsilikatgele mit dem besten Interferenzbild lieferten, die entsprechenden Aluminiumsilikatgele aus Aluminiumchlorid, Kieselsäurehydrat, Kalilauge und Calciumhydroxyd hergestellt. Es wurden jedoch in Übereinstimmung mit den bisher bekannten Ergebnissen, z. B. von R. SCHWARZ¹⁾ und von W. NOLL²⁾, niemals Produkte mit tonartigen Interferenzen enthalten. Auf den Röntgenaufnahmen zeigten sich nur Halos, die auf amorphe Struktur hinwiesen. Lediglich Interferenzen von Aluminiumhydroxyden, wie Böhmit, ließen sich manchmal schwach erkennen. Die Bildung von Gelen mit ausgeprägt tonähnlichen Interferenzen beim Arbeiten ohne Anwendung von Druck ist also eine Besonderheit der Magnesiumsilikate.

Hydrothermale Umwandlung

Zur weiteren Untersuchung der erhaltenen Magnesiumsilikatgele wurden die Produkte 22W2 bzw. 22G und 19 bzw. 38 der hydrothermalen Behandlung unterworfen.

¹⁾ R. SCHWARZ u. A. BRENNER bzw. R. WALCKER, Ber. dtsch. chem. Ges. **56** (1923), 1433; Z. anorg. allg. Chem. **145** (1925), 304; Recueil Trav. chim. Pays-Bas **48** (1929), 695; Chem. d. Erde **7** (1932), 566.

²⁾ W. NOLL, Naturwiss. **20** (1932), 366; TSCHERMAK's min. u. petr. Mitt. **45** (1934), 175.

Die Versuche wurden in einer Bombe aus Spezialstahl mit Konusdichtung (A. Hofer G. m. b. G., Mülheim) und einem Volumen von rund 5 cm^3 durchgeführt. Die Beheizung der Bombe erfolgte in einem elektrischen Ofen. Als Reaktionsgefäß in der Bombe wurde ein Silbertiegel gewählt, da bei mehreren Versuchen Alkali zugegeben werden mußte.

Das um das Tiegelvolumen verminderte Bombenvolumen betrug $4,8 \text{ cm}^3$. In dem Tiegel wurden jeweils 0,2 g Substanz mit $1,6 \text{ cm}^3$ Wasser bzw. Alkalilauge zur Reaktion gebracht. Bei Temperaturen bis zu 250° C erwies sich eine Versuchsdauer von 36 Stunden als brauchbar. Oberhalb von 250° waren 24 Stunden ausreichend. Nach dem Abkühlen wurde der Tiegelinhalt herausgespült und das Reaktionsprodukt auf einem Membranfilter gesammelt und ausgewaschen. Wegen der geringen Mengen wurden die erhaltenen Produkte lediglich durch die Röntgenaufnahme charakterisiert. Abb. 3 bringt die Photometerkurven der wichtigsten Beispiele. Bei den wichtigsten Produkten wurden dazu die Brechungssindizes bestimmt.

Die durchgeführten hydrothermalen Versuche reichen nicht aus, um das angeschnittene Gebiet so weitgehend aufzuklären, wie dies z. B. W. NOLL¹⁾ bei seinen systematischen Untersuchungen über die Synthese von Aluminiumsilikaten erreichte. Unsere hydrothermalen Versuche stellen lediglich ein Vortasten bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen und Drucken dar, um zu erkennen, welche Mineralien leicht aus unseren Gelen entstanden, damit daraus wieder Rückschlüsse auf ihre Struktur gezogen werden konnten. Trotzdem bringen die Resultate der Versuche darüber hinaus einiges Interessantes.

Eine Übersicht über die Versuche gibt die Tabelle 4, S. 80. Im oberen Teil der Tabelle sind die Versuche mit den Gelen 22W2 und 22G bei Zusatz von Wasser, Kalilauge und Natronlauge beschrieben. Sie sind waagerecht nach steigender Temperatur und senkrecht nach steigendem Gehalt der zum Gel gegebenen Flüssigkeit an Alkalihydroxyd geordnet. Die Versuche mit KOH lassen deutlich drei verschiedene Gebiete unterscheiden: 1. die Bildung von nicht quellfähigen Glimmern niederer Ordnung, die Röntgenbilder mit nur wenig Interferenzen geben; 2. die Bildung von Glimmern höherer Ordnung mit interferenzreichen Röntgenbildern und 3. zwischen beiden, eng begrenzt, das Bildungsgebiet von Magnesium-Montmorilloniten, d. h. von Produkten, die das Röntgenbild der Montmorillonitgruppe zeigen und die Fähigkeit der eindimensionalen innerkristallinen Quellung aufweisen.

Die interferenzarmen Glimmer zeigen in der Reihenfolge 26B, 29B, 9B, 1B und 2B, 3B, 30B 5B und 21B, also mit steigender Temperatur, eine bessere Ausbildung der Interferenzen. Bei den Produkten 26B bis 2B (Abb. 3g) zeigt das Röntgenbild die $(h k)$ -Inter-

¹⁾ W. NOLL, Sprechsaal Keram. Glas. Email 1937, Nr. 10—11.

Tabelle 4
Übersicht über die hydrothermalen Versuche

Ansatz	Hydrothermal entstandenes Produkt bei den Versuchsbedingungen				
0,2g von 22W2 bzw. 22G (3 Mg, 4 Si, 0,1 K und 1,6 cm ³ H ₂ O, KOH oder NaOH	200° 16 at 36 Std.	250° 41 at 36 Std.	300° 87 at 24 Std.	350° 168 at 24 Std.	585° ca. 400 at 72 Std.
H ₂ O	26 B	1 B, 2 B	3 B	5 B, 21 B	
	Glimmer niederer Ordnung				
0,01 n-KOH	29 B	9 B			
	Glimmer niederer Ordnung				
0,1 n-KOH	28 B Mont- morillonit + Gel	8 B Mont- morillonit	30 B Glimmer niederer Ordnung		
0,3 n-KOH	20 B Mont- morillonit	22 B Teilweise quellfähig- ger Mont- morillonit (von 11 auf 12,5 Å)	31 B Glimmer höherer Ordnung		
1 n-KOH	7 B Mont- morillonit	16 B	15 B	19 B	23 B
	Glimmer höherer Ordnung				
2 n-KOH	37 B Schicht- abst. ca. 11 Å	36 B	38 B		
	Glimmer höherer Ordnung				
4 n-KOH	27 B	11 B	14 B		
	Glimmer höherer Ordnung + Kaliumverbindungen				
2 n-NaOH	6 B	32 B	33 B	34 B	
	Montmorillonit				
0,2 g von 19 bzw. 38 (5,2 Mg, 4 Si, 0,01 K) und 1,6 cm H ₂ O		10 B	13 B, 18 B		
	Antigorit				
<p>Weitere Produkte: 24 B unter den Bedingungen von 7 B, aber 260 Stunden erhitzt: Glimmer höherer Ordnung. 25 B unter den Bedingungen von 8 B, aber 190 Stunden erhitzt: Glimmer niederer Ordnung. 35 B unter den Bedingungen von 33 B, aber 250 Stunden erhitzt: Montmorillonit.</p>					

ferenzen des Ausgangsgels in etwas besserer Schärfe, dazu kommen zwei Interferenzen mit $d = 10,0$ und $3,2 \text{ \AA}$. Diese Interferenzen sind in Analogie mit den Glimmern als $(00l)$ -Interferenzen der c -Achse senkrecht zu den Silikatschichten zuzuordnen entsprechend einem Schichtabstand von 10 \AA . Sie sind auf der Photometerkurve mit den einfachsten Indizes (001) und (003) indiziert, weil sich keine (hkl) -Interferenzen vermessen lassen. Dieses Röntgenbild entspricht dem, das U. HOFMANN und J. ENDELL¹⁾ an natürlichem Montmorillonit erhielten, der bis zum Verschwinden der innerkristallinen Quellung erhitzt worden war, bei dem aber die OH-Gruppen des Gitters noch nicht zerstört waren (z. B. bei Ca-Bentonit von Geisenheim bei 390°). Das Fehlen der (hkl) -Interferenzen zeigt, daß es sich hier um Glimmer mit geringster Ordnung der Silikatschichten zueinander handelt. Diese liegen nur noch in regelmäßigen Abständen parallel übereinander.

E. MAEGDEFRAU und U. HOFMANN^{2,3)} hatten gefunden, daß in Tonen häufig glimmerartige Tonminerale vorkommen, die sich von den bekannten Glimmern durch ein verschiedenes und linienärmeres Interferenzbild und niedrigere Alkaligehalte unterscheiden. Das linienärmeres Interferenzbild fand seine Deutung dadurch, daß die regelmäßige Ordnung der parallel übereinander gelagerten Silikatschichten in Richtung der in den Schichtebenen liegenden a - und b -Achsen nicht mehr vollkommen ist. Die verschiedenen glimmerartigen Tonminerale ließen sich nach dem Grad dieser Gitterstörung in eine Reihe ordnen. Bei diesen Glimmern handelte es sich um vorwiegend Aluminium enthaltende Silikate. Dieselbe Gitterstörung finden wir hier bei den hydrothermal hergestellten Magnesiumsilikatglimmern.

Mit zunehmender Temperatur der Synthese wird das Interferenzbild deutlicher (5B), und es treten schon Andeutungen von (hkl) -Interferenzen auf (auf Abb. 3h durch Pfeile gekennzeichnet). Der Schichtabstand bleibt mit etwa 10 \AA stets größer als beim Talk ($9,3 \text{ \AA}$). Dies darf man als Zeichen dafür ansehen, daß der Glimmer etwas Alkali zwischen den Silikatschichten gebunden enthält, das ja auch in dem Ausgangsgel vorhanden war.

Bei genügender Alkalikonzentration und ausreichender Temperatur entstehen Glimmer mit linienreicherem Interferenzbild (Abb. 3i und k), die innerhalb der Reihe der Aluminiumsilikatglimmer

¹⁾ U. HOFMANN u. J. ENDELL, Angew. Chem. 52 (1939), 708, Beiheft Nr. 35.

²⁾ E. MAEGDEFRAU u. U. HOFMANN, Z. Kryst. 98 (1937), 31.

³⁾ E. MAEGDEFRAU, Sprechsaal Keram., Glas, Email (im Druck).

von MAEGDEFRAU und HOFMANN in dem Glimmer von Sárospatak ihr Homologes finden. In der Reihenfolge 27B, 16B, 15B, 31B, 11B, 19B und 23B werden hier die Röntgenaufnahmen mit steigender Temperatur reicher an Interferenzen. Die Produkte 19B und 23B liefern ein Röntgenbild, das dem des Glimmers von Sárospatak gleichwertig ist (vgl. Abb. 3k und 3l). Die Intensitäten und die Werte für die *a*- und *b*-Achsen unterscheiden sich jedoch voneinander, wie dies bereits bei Aluminium- und Magnesium-Montmorilloniten beobachtet wurde und wahrscheinlich allein durch die unterschiedliche chemische Zusammensetzung zu erklären ist. Der Schichtabstand dieser Glimmer beträgt etwa 10,2 Å. Dieser etwas größere Schichtabstand und die Entstehung bei größerer Alkalikonzentration läßt es möglich erscheinen, daß diese Glimmer mehr Alkali enthalten, als die interferenzärmeren Glimmer vom Typ 5B. Das linienreichere Interferenzbild zeigt, daß die Silikatschichten übereinander in Richtung der *a*- und *b*-Achsen geordnet sind. Es gelang aber noch nicht, einen Glimmer von dem Linienreichtum und der kristallinen Ordnung des Phlogopit (Biotit) zu erhalten. Auch eine 72stündige hydrothermale Behandlung bei 585° führte nicht zum Ziele (23B).

Die Bildung von Montmorillonit wurde mit Kalilauge nur bei der niedrigen Temperatur von 200—250° und mittleren Alkaligehalten beobachtet, sonst entstanden die besprochenen, nicht mehr quellfähigen, glimmerartigen Produkte.

Die Charakterisierung der Produkte als Montmorillonit erfolgte durch Nachweis der Verlagerung der innersten Interferenz (0 0 1) mit dem Wassergehalt, also durch Nachweis der innerkristallinen Quellung. Die (0 0 *l*)-Interferenzen waren allerdings nicht so scharf ausgebildet wie bei dem natürlichen Montmorillonit von Hector.

Diese synthetischen Montmorillonite wandeln sich, wie weitere Versuche (25B mit 8, 24B mit 11 Tagen Dauer) ergaben, bei längerer Versuchsdauer in ein nicht mehr quellfähiges, glimmerartiges Produkt um.

Bei Zusatz von 2n-Natronlauge an Stelle der Kalilauge entstand Montmorillonit im Temperaturbereich von 200—350°. Mit KOH waren bei diesen Bedingungen nur Glimmer erhalten worden. Die Interferenzen wurden mit steigender Temperatur in der Reihenfolge 6B, 32B, 33B, 34B schärfer und deutlicher. 33B erreichte in jeder Hinsicht die Güte des Röntgenbildes des natürlichen Montmorillonit von Hector (vgl. die Photometerkurven in Abb. 3b und c).

Selbst nach 250 stündiger Erhitzung blieb der Montmorillonit erhalten (35 B). Natronlauge begünstigt also die Bildung von Montmorillonit, Kalilauge die von Glimmern. Auch in der Natur findet sich Na seltener in Glimmern als K.

Insgesamt zeigen die Versuche, daß aus unseren Gelen ein Montmorillonit erhalten werden kann, dessen Silikatschichten statt Aluminium Magnesium enthalten.

In dem unteren Teil der Tabelle 4 sind noch zwei weitere hydrothermale Versuche eingetragen. Diese wurden mit den oben beschriebenen Antigoritgelen 19 und 38 durchgeführt, die, wenn auch noch undeutlich, die Interferenzen des Antigorits zeigten. Bei hydrothermaler Behandlung werden diese Interferenzen besser ausgebildet (Abb. 3 e). Das Röntgenbild kommt in der Schärfe und Zahl seiner Interferenzen schon dem mancher natürlicher Antigorite nahe, z. B. dem Antigorit „Marmolith“ von Hoboken, New Jersey USA (Abb. 3 f). Die Achsen ergeben sich zu 5,25, 9,1 und je nach der Indizierung der (0 0 *l*)-Interferenzen zu 7,25 bzw. 14,5 Å.

Von den wichtigsten hydrothermal erhaltenen Produkten wurden nach der Einbettungsmethode die Brechungsindizes für Natriumlicht bestimmt. Das Ergebnis dieser Bestimmung bringt Tabelle 5.

Tabelle 5
Brechungsindizes der hydrothermal dargestellten Produkte
nach Trocknen auf 105°

Glimmer niederer Ordn. 5 B	1,54—1,56	Talk	β, γ	1,589
Glimmer höherer Ordn. 19 B	1,57	Phlogopit	β, γ	1,539
Montmorillonit 7 B	1,52 ₇	Montmorillonit von Hector „Hectorit“	α	1,566
synthet. Antigorit 13 B	1,53 ₈	Serpentin		1,534
				1,52 ₇
				1,50—1,57

Zum Vergleich sind in der Tabelle 5 in der rechten Hälfte die Brechungsindizes von Talk, Phlogopit und Serpentin nach der Literatur und dazu der von uns ermittelte Brechungsindex vom Montmorillonit Hector angeführt.

Unter dem Mikroskop ließen unsere hydrothermal erhaltenen Produkte bei einer 500-fachen Vergrößerung keine Kristallindividuen erkennen. Daher konnte nur der mittlere Brechungsexponent bestimmt werden. Da es sich wahrscheinlich um blättchenförmige

Kristalle handelt, ist es möglich, daß besonders der β - und γ -Index zu Geltung kam. Bei der Bestimmung des Brechungsvermögens von Montmorillonit mußte berücksichtigt werden, daß dieses sich sehr stark mit der Quellung ändert^{1, 2, 3, 4)}. Darum wurden diese Präparate nur in sorgfältig getrocknetem Zustand und unter Mischungen von Einbettungsflüssigkeiten untersucht, bei denen wir durch Röntgenuntersuchung geprüft hatten, daß sie keine innerkristalline Quellung bewirken (Olivenöl, Cedernholzöl und α -Bromnaphthalin).

Die Werte für das Brechungsvermögen widersprechen nicht der oben gegebenen Deutung der Struktur der Produkte. Nur der Brechungsindex der Glimmer niederer Ordnung ist auffallend niedrig, wenn man annimmt, daß der α -Index nicht zur Geltung kommt.

Montmorillonit von Hector: Hectorit

Der genaue Fundort des Bentonits von Hector, der als Hauptmineral den hier untersuchten Magnesiummontmorillonit enthält, ist in der Veröffentlichung von W. F. FOSHAG und A. O. WOODFORD⁵⁾ beschrieben. Die uns zur Verfügung gestellte Probe erwies sich schon bei oberflächlicher Betrachtung als nicht einheitlich. Es waren pulverig-krümelige und glasige Stücke zu unterscheiden. Außerdem enthielt die Probe wenige farblose Kristalle. Es wurden zunächst die verschiedenen Anteile von Hand grob verlesen und von den Anteilen Röntgenaufnahmen gemacht. Die farblosen Kristalle waren Gips. Die krümeligen Stücke bestanden aus Calciumcarbonat mit beigemengter Tonsubstanz. Die glasigen Stücke enthielten hauptsächlich die Tonsubstanz, daneben Beimengungen von Calciumcarbonat. Die glasigen Stücke wurden erneut verlesen und ganz einheitlich erscheinende Stücke heraussortiert. Diese Stücke wurden zerkleinert, das erhaltene Pulver gut gemischt und durch ein 900-Maschensieb gesiebt. Diese Mischung ließ im Röntgenbild keine Fremdsubstanzen mehr erkennen.

Die Tabelle 6 gibt die Interferenzen des über P_2O_5 getrockneten Montmorillonits von Hector wieder (vgl. auch die Photometerkurve in Abb. 3c).

Da auch der Montmorillonit von Hector wie alle anderen bekannten Montmorillonite keine $(h k l)$ -Interferenzen zeigt, nehmen wir auch hier an, daß die Silikatschichten in Richtung der Schichtachsen (a - und b -Achse) keine periodisch regelmäßige Ordnung zueinander haben⁴⁾. Dadurch treten an Stelle der $(h k 0)$ -Interferenzen eines periodisch vollkommen regelmäßigen Kristalls die Kreuzgitterinterferenzen der einzelnen Silikatschichten. Diese sind darum in der Tabelle nur mit den Indizes $(h k)$ bezeichnet.

¹⁾ C. W. CORRENS u. M. MEHMEL, Z. Kryst. Abt. A **94** (1936), 337.

²⁾ M. MEHMEL, Chem. d. Erde **11** (1937), 1.

³⁾ U. HOFMANN u. W. BILKE, Kolloid-Z. **77** (1936), 238.

⁴⁾ E. MAEGDEFRAU u. U. HOFMANN, Z. Kryst. **98** (1937), 299.

⁵⁾ W. F. FOSHAG u. A. O. WOODFORD, Amer. Mineralogist **21** (1936), 238.

Tabelle 6
Interferenzen des Montmorillonits von Hector „Hectorit“
(über P_2O_5 getrocknet)

geschätzte Intensitäten	d (Å)	Indizierung
st	9,9	001
schw	4,82	002
st	4,51 ₅	13; 02
m	3,2	003
s s schw	2,8 ₁	?
st	2,58 ₃	13; 20
s schw	2,25 ₂	22; 04
s s schw	1,96	005
m-schw	1,71 ₉	24; 31; 15
st	1,51 ₅	33; 06
m	1,30 ₈	26; 40
schw	1,25 ₉	42; 35; 17
s s schw	1,15 ₄	44; 08
s s schw	1,05 ₀	28; 37; 51
schw-m	0,98 ₇	19; 46; 53
m	0,87 ₆	39; 60

Die sehr schwache Interferenz bei $d = 2,8$ Å ist nicht gedeutet. Da außerdem die weiter unten angeführte Analyse einen recht hohen Na-Gehalt ergab, vermuteten wir eine Beimengung von Na-Verbindungen. Deswegen wurde der Ton in sehr viel Wasser aufgeschüttelt, die dünne Suspension 2 Wochen lang stehen gelassen und dann die Tonsubstanz wieder abfiltriert. Die fragliche Interferenz verschwand jedoch nicht, und der hohe Na-Prozentsatz nahm nur wenig ab.

In allem wesentlichen stimmt unser Interferenzbild mit dem von NAGELSCHMIDT¹⁾ beschriebenen überein. Bei NAGELSCHMIDT fehlen die sehr schwachen Interferenzen (44) und (28), vielleicht weil sein Material nicht so sorgfältig gereinigt worden war.

(44) darf übrigens nur dann auftreten, wenn nicht alle sechs für die Mg-Ionen vorgesehenen Lagen in den Oktaederzentren des Elementarkörpers (vgl. Abb. 1, S. 66) mit Mg-Ionen besetzt sind. Dies ist hier, wie der Mangel an Mg in der Analyse zeigt, tatsächlich der Fall.

Der Vergleich des Interferenzbildes des Magnesium-Montmorillonits von HECTOR mit dem eines aluminiumhaltigen Montmorillonits (z. B. dem des Bentonits von Geisenheim oder von Wyoming) zeigt folgende Unterschiede: Beim Magnesiummontmorillonit sind die (0 0 l)-Interferenzen höherer Ordnung intensiver (sie wurden als (0 0 l)-Interferenzen sicher erkannt durch die Textur, die sie bei Aufnahme eines aus diesem Ton hergestellten Filmes gaben). Besonders sind aber in Übereinstimmung mit dem Befund von NAGELSCHMIDT¹⁾

¹⁾ G. NAGELSCHMIDT, Mineral. Mag. J. mineral. Soc. 25 (1938), 140.

geringe, doch eindeutige Unterschiede in den Intensitätsverhältnissen der $(h k)$ -Interferenzen vorhanden, und es ergeben sich aus der Lage der $(h k)$ -Interferenzen etwas größere Werte für die in den Schichtebenen liegenden Achsen ($a = 5,25$, $b = 9,1 \text{ \AA}$ gegenüber $a = 5,18$, $b = 8,97$ beim Aluminium-Montmorillonit). Beide Unterschiede wurden schon bei den Gelen erwähnt. Sie sind als Folgen des Mg-Gehaltes anzusehen. Sie ermöglichen eine sichere Unterscheidung von magnesiumhaltigen und aluminiumhaltigen Montmorilloniten voneinander allein durch das Röntgenbild, was wir inzwischen in zahlreichen Fällen praktisch erprobt haben.

Die chemische Zusammensetzung (vgl. Tab. 2, S. 75) kommt dem theoretischen Verhältnis von 6Mg : 8Si nahe. Der hohe Gehalt an Natrium, zusammen mit der nicht gedeuteten Interferenz lässt es nicht unmöglich erscheinen, daß vielleicht noch geringe Verunreinigungen in unserer Probe vorhanden waren. Allerdings hätten diese Na-Verbindungen bei dem sorgfältigen Ausschütteln mit Wasser in Lösung gehen sollen. Es ist nicht ausgeschlossen, daß diese Na-Ionen zum Teil im Gitter die Plätze der fehlenden Mg-Ionen einnehmen, was allerdings ungewöhnlich wäre. Andererseits ist der geringe Gehalt an Mg nicht bedenklich. Da der Montmorillonit von HECTOR in Salzsäure leicht löslich ist, ist sogar zu erwarten, daß der Magnesiumgehalt des natürlichen Minerals durch Verwitterung verringert wurde. P. G. NUTTING¹⁾ fand bei seinen Untersuchungen an dem Montmorillonit von Hector die Löslichkeit in Salzsäure und dazu sogar eine gewisse Löslichkeit in Wasser, sowie, daß sich fast alles Mg durch Elektrodialyse entfernen ließ.

FOSHAG und WOODFORD²⁾ berichten von einem ungewöhnlich hohen Gehalt an Lithium (etwa 1%). Unser gereinigtes Mineral enthielt nur so wenig Li (sicher beträchtlich unter 1%), daß der Gehalt nicht quantitativ bestimmt wurde.

Der Basenaustausch (Tabelle 3, S. 76) liegt mit etwa 60 mval/100 g Ton in der Größenordnung des Austauschs der Bentonite, ist aber auffallend niedrig.

Zur Bestimmung der Abhängigkeit der Quellung vom Wasserdampfdruck wurden Proben des Montmorillonits von Hector in Exsikkatoren mit bestimmtem Wasserdampfdruck gebracht und so lange darin gelassen, bis nach mehreren Wochen ein voll-

¹⁾ G. P. NUTTING, J. Washington Acad. Sci. **30** (1940), 233.

²⁾ W. F. FOSHAG u. A. O. WOODFORD, Amer. Mineralogist **21** (1936), 238.

ständiger Ausgleich stattgefunden hatte. Darauf wurde die Tonsubstanz gewogen und der Wassergehalt durch Glühen bestimmt. Gleichzeitig mit diesen Proben wurden je zwei mit dem Montmorillonit gefüllte offene Markröhren in die Exsikkatoren gelegt. Mit den Proben zur Wassergehaltsbestimmung wurde je eines der Markröhren herausgenommen, sofort abgeschmolzen, verkittet und aufgenommen. Zur Kontrolle wurden die zweiten Markröhren 14 Tage länger in den Exsikkatoren belassen und dann aufgenommen. Die Kontrollaufnahmen stimmten mit den früheren Aufnahmen gut überein (Ergebnisse in Tabelle 3).

Wie der Vergleich mit Montmorillonit von Geisenheim ergibt, verlaufen die Wasseraufnahme und die innerkristalline Quellung sehr ähnlich.

Die thermische Entwässerung wurde in der bei U. HOFMANN und J. ENDELL¹⁾ beschriebenen Hochtemperaturwaage durch Erhitzen an nicht besonders getrockneter Luft ausgeführt. Sie zeigte (Abb. 2, S. 77) qualitativ den bei Montmorillonit bekannten Verlauf. Nachdem anfangs etwas Quellungswasser und adsorbiertes Wasser abgegeben wurden, wurde die Wasserabgabe zwischen 300 und 500° sehr gering. Daraus kann entnommen werden, daß die nun noch gebundenen 5 g H₂O pro 100 g geglühten Ton in Form von OH-Gruppen gebunden sind. Sie entsprechen 2,1 OH-Gruppen auf 4 Si-Atome, also gut der Formel Mg₃(OH)₂Si₄O₁₀. Dieses Wasser wird erst zwischen 550 und 800° abgegeben. Die vorwiegend Aluminium enthaltenden Montmorillonite von Geisenheim, Wyoming und Unterrupsroth geben das Wasser der OH-Gruppen bereits zwischen 400 und 500°^{2, 3, 1)} ab. Dagegen haben KELLEY, JENNY und BROWN⁴⁾ die Entwässerung von zwei amerikanischen Bentoniten beschrieben, die dieses Konstitutionswasser erst über 500° abgaben. Dieses verschiedene Verhalten könnte jetzt seine Erklärung dadurch finden, daß KELLEY, JENNY und BROWN, die in Kalifornien arbeiten, vorwiegend Magnesium enthaltende Montmorillonite untersucht haben. — Es ist also charakteristisch für unseren Magnesium-Montmorillonit, daß das Wasser der OH-Gruppen erst bei etwa 200° höherer Temperatur abgegeben wird, als bei Aluminium-Montmorillonit.

¹⁾ U. HOFMANN u. J. ENDELL, Angew. Chem. 52 (1939), 708, Beiheft Nr. 35.

²⁾ M. MEHMEL, Chem. d. Erde 11 (1937), 1.

³⁾ G. KEPPELER u. G. AURICH, Sprechsaal Keram., Glas, Email 72 (1939), 71, 83, 93, 110.

⁴⁾ W. P. KELLEY, H. JENNY u. S. M. BROWN, Soil Sci. 41 (1936), 259.

Dieser Unterschied stimmt gut dazu, daß auch von den in der Struktur der Silikatschichten nahe verwandten Mineralien Talk und Pyrophyllit der erste das Wasser seiner Hydroxylgruppen im wesentlichen zwischen 700 und 800° und der zweite zwischen 400 und 500° abgibt [vgl. W. JANDER¹⁾ und E. THILO^{2,3)}].

Das spezifische Gewicht des bei 105° getrockneten Montmorillonits von Hector beträgt unter m-Xylol 2,72 bei einem Schichtabstand von 10 Å. Aus der Analyse und den Achsen berechnet unter der Annahme von 8 Si-Ionen im Elementarkörper sich das spezifische Gewicht zu 2,78 in befriedigender Übereinstimmung.

Das Brechungsvermögen wurde bestimmt durch Einbetten des trockenen Montmorillonits in Flüssigkeiten, in denen keine innerkristalline Quellung erfolgte. Es zeigt einen mittleren Wert von 1,52₇, lag also ebenso hoch wie bei trockenem Aluminium-Montmorillonit⁴⁾ (1,53). Bei diesem Vergleich ist aber zu beachten, daß der Montmorillonit von Hector einen zu niedrigen Gehalt an Magnesiumionen besitzt. FOSHAG und WOODFORD⁵⁾ geben als mittleren Brechungsindex 1,500 an. Dieser niedrigere Wert röhrt vielleicht davon her, daß bei der Bestimmung eine innerkristalline Quellung nicht vermieden wurde.

Es ist somit einwandfrei nachgewiesen, daß der Bentonit von Hector als Tonmineral einen Montmorillonit enthält und daß dieser Montmorillonit ein Magnesiumsilikat ist, das keine nennenswerten Mengen Aluminium enthält, beides in Bestätigung der Untersuchungen von FOSHAG und WOODFORD⁵⁾ sowie von G. NAGELSCHMIDT⁶⁾. Damit ist die Existenz eines natürlichen Montmorillonits erwiesen, der in den Oktaederschichten praktisch nur Mg-Ionen enthält und der der Idealzusammensetzung $Mg_3(OH)_2 \cdot Si_4O_{10} \cdot nH_2O$ nahekommt. Zugleich ist gezeigt, daß Magnesiumsilikate echte Tone bilden und dementsprechend auch ein hohes Basenaustauschvermögen besitzen können. Endlich bestätigen die Syntheseversuche, daß solche Montmorillonite durch hydrothermale Behandlung künstlich dargestellt werden können.

¹⁾ W. JANDER u. J. WUHRER sowie R. FETT, Z. anorg. allg. Chem. 235 (1938), 273; 242 (1939), 145.

²⁾ E. THILO, Z. anorg. allg. Chem. 225 (1935), 49.

³⁾ E. THILO u. H. SCHÜNEMANN, Z. anorg. allg. Chem. 230 (1935), 321.

⁴⁾ E. MAEGDEFRAU u. U. HOFMANN, Z. Kryst. 98 (1937), 299.

⁵⁾ W. F. FOSHAG u. A. O. WOODFORD, Amer. Mineralogist 21 (1936), 238.

⁶⁾ G. NAGELSCHMIDT, Mineral. Mag. J. mineral. Soc. 25 (1938), 140.

Die Montmorillonitgruppe der Tonminerale reicht also vom Montmorillonit im engeren Sinne mit der Idealzusammensetzung $\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ bis zum Nontronit mit der Idealzusammensetzung $(\text{Fe}^{\text{III}}, \frac{3}{2}\text{Fe}^{\text{II}})_2(\text{OH})_2 \cdot \text{Si}_4\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ und bis zum Montmorillonit von Hector mit der Idealzusammensetzung $\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Wir halten es für zweckmäßig, auch diesem letzten Mineral einen besonderen Namen zu geben, wie ihn der Nontronit und der Montmorillonit (im engeren Sinne) tragen und schlagen den Namen Hectorit vor, da der Montmorillonit von Hector der erst einwandfrei nachgewiesene natürliche und reine Vertreter dieser Art ist. — Vielleicht gehören zu diesem Mineral auch manche als Saponite bezeichnete Mineralien, doch wäre dieser Name zweideutig, da z. B. ein von uns röntgenoptisch untersuchter Saponit von SIENA sich als Talk erwies.

Struktur der Magnesiumsilikatgele

Bei der hydrothermalen Behandlung der Gele von der Zusammensetzung: 3Mg, 4Si, 0,1K wurden stets glimmerartige Produkte oder Montmorillonit erhalten. Sowohl für Glimmer¹⁾ wie für Montmorillonit^{2,3)} ist eine Kristallstruktur sichergestellt, die aus Silikatschichten besteht. Die einzelne Silikatschicht ist aus zwei Si-O-Sechsringebenen aufgebaut, die in unserem Falle durch eine Magnesiumhydroxyschicht miteinander verbunden sind.

Die Silikatschicht kann in sich abgesättigt sein, wie z. B. im Talk. Sie kann aber auch negative Überschußladungen tragen, z. B. bei den aluminiumhaltigen Glimmern durch Ersatz eines Teils der Si-Atome durch Al-Atome, oder, was bei unseren Produkten besonders in Frage kommt, durch Lücken im Magnesiumnetz oder durch Austausch der OH-Ionen durch O-Ionen. Die negative Ladung der Schicht wird neutralisiert durch Alkaliionen (z. B. K^+), die über und unter der Schicht ihren Platz finden, wie es die Abb. 4 (S. 90) zeigt. Die Anzahl dieser Alkaliionen ist nicht konstant; sie ist durch die Ladung der Schicht bestimmt. Die in der Abb. 4 gezeichnete Zahl entspricht dem Höchstwert.

Bei solchen alkalihaltigen Glimmern verbinden die Alkaliionen die Silikatschichten starr übereinander. Beim Montmorillonit fehlt

¹⁾ W. W. JACKSON u. J. WEST, Z. Kryst. **76** (1930), 211.

²⁾ U. HOFMANN, K. ENDELL u. D. WILM, Z. Kryst. **86** (1933), 340.

³⁾ E. MAEGDEFRAU u. U. HOFMANN, Z. Kryst. **98** (1937), 299.

diese starre Bindung, vielmehr kann der Abstand der Schichten durch eindringendes Wasser vergrößert werden unter innerkristalliner Quellung des Minerals. Die Alkaliionen können dann gegen mit dem Wasser eindringende Kationen ausgetauscht werden und tragen so zum Basenaustausch des Montmorillonits bei.

Aus dem Röntgenbild der Gele vom Typ 22W und 22G, aus ihrer Analyse und aus ihrer hydrothermalen Umwandlung folgt, daß ähnliche Silikatschichten, wie sie die Glimmer bzw. den Montmorillonit aufbauen, bereits vorgebildet sind. Die $(h k)$ -Interferenzen stimmen in ihrer Lage und ihrer Intensität vollständig mit den Interferenzen überein, die eine einzelne Schicht für sich geben würde.

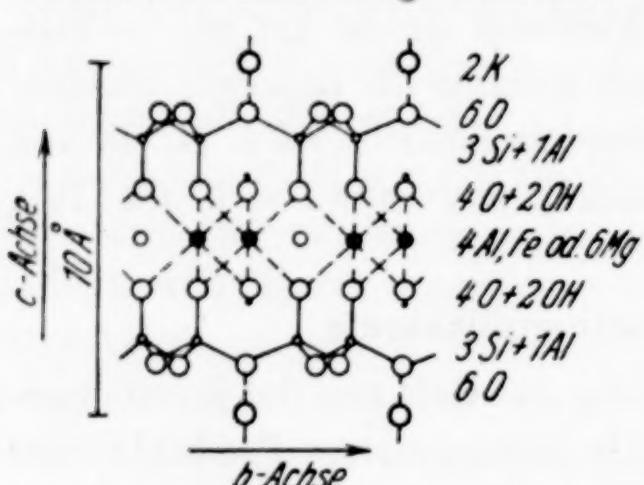


Abb. 4. Schema der Kristallstruktur des Muskowit (nach Jackson und West)

hat, nach größerem ϑ -Winkel hin einen flacheren Abfall der Intensität zeigen als nach kleinerem ϑ -Winkel. Dies ist tatsächlich auf der Photometerkurve des Gels (Abb. 3a, S. 70) deutlich zu erkennen, besonders bei den Interferenzen (11) und (13). — Weiter läßt sich aus der Schärfe der Spitzen dieser $(h k)$ -Interferenzen schätzen, daß der Durchmesser der Schichten über 200 Å beträgt.

Außer den deutlichen $(h k)$ -Interferenzen zeigen die Gele noch einen auffallenden Anstieg der Schwärzung nahe dem Primärstrahl innerhalb $\vartheta = 4^\circ$. Die Photometerkurve, Abb. 3a, die eine mit monochromatischer $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung hergestellte Aufnahme wiedergibt, zeigt einen so steilen Anstieg dieser Schwärzung, daß diese nicht allein durch die Intensität des an den kreuzgitterähnlichen Silikatschichten direkt gespiegelten Strahls verursacht sein kann. Im letzteren Fall zeigen z. B. die Photometerkurven feinkristalliner Kohlenstoffe einen viel flacheren Schwärzungsanstieg. Es liegt vielmehr nahe, daß die Schwärzung einem mittleren Abstand der Silikatschichten entspricht, der so starke Schwankungen enthält, daß nur noch eine diffuse Schwärzung entsteht.

Diese Interferenzen müssen ähnlich sein denen eines Kreuzgitters. Denn die einzelne Schicht hat ja eine Ausdehnung, die in der Fläche ungeheuer viel größer ist als in der dritten Dimension senkrecht dazu. Sie ist ein nahezu zweidimensionales periodisch regelmäßiges Gebilde. Kreuzgitterinterferenzen müssen, wie M. v. LAUE gezeigt

Im Gel haben also die Silikatschichten schon eine gewisse Ordnung zueinander, wahrscheinlich derart, daß sie ungefähr parallel in einem Abstand von mehr als 11 Å übereinanderliegen. Dafür spricht auch der sehr schwache diffuse Interferenzring bei $\vartheta = 14^\circ$ entsprechend etwa 3 Å. In dieser Gegend liegt bei Montmorilloniten fast immer eine deutliche (0 0 *l*)-Interferenz¹⁾ und bei den meisten Glimmern die starke Interferenz (0 0 6). Die Ordnung der Silikatschichten zueinander erreicht aber bei weitem noch nicht den Grad, den sie bei Montmorillonit oder Glimmern niederer Ordnung besitzt, bei denen zur vollkommen dreidimensionalen Gitterordnung nur noch die regelmäßige Orientierung der Schichten zueinander in Richtung der zu den Schichten parallel liegenden *a*- und *b*-Achsen fehlt.

Zudem ist sicher, daß die Schichten bei unseren Gelen in irgend-einer Weise aneinander haften, da diese Produkte sonst Sole geben sollten, in denen die einzelnen, in einer Richtung molekular dispersen Silikatschichten kolloid gelöst sind.

Das Gel enthält bei 100° oder über P_2O_5 getrocknet noch 12% Wasser. Es ist wahrscheinlich, daß ein Teil dieses Wassers molekular adsorbiert ist. Der Struktur der Silikatschichten des Montmorillonits oder der Glimmer würde ein Wassergehalt an OH-Gruppen von rund 5% entsprechen. Die thermische Entwässerung gibt aber keinen Anhalt für verschiedene Bindung des Wassers, so daß eine endgültige Klärung der Struktur dieses Wassers und damit der Silikatschichten noch aussteht. Als sicher darf gelten, daß Si-O-Sechsringsschichten ausgebildet sind, die zu zweien in ihrer Mitte eine Mg-O-OH-Schicht einschließen.

Der hohe Wassergehalt von 12% ist wohl die Ursache dafür, daß das Brechungsvermögen des Gels mit 1,50₆ niedriger liegt als der Wert für die aus ihm hydrothermal erhaltenen Glimmer (1,54 bis 1,57) und Montmorillonite (1,52₇).

Aus dem spezifischen Gewicht, der chemischen Zusammensetzung und den Achsen innerhalb der Schichten läßt sich unter der Annahme von 8 Si-Ionen im Elementarkörper die Dicke der Silikatschichten grob berechnen, wenn man folgendes berücksichtigt:

Die Bestimmung des spezifischen Gewichts ergab unter Wasser 2,8₆ unter Xylol 2,4₃. Das Gel enthält außer den reinen Silikatschichten (einschließlich des in Form von OH-Gruppen gebundenen Wassers) wahrscheinlich noch die Schichten umhüllendes molekulares Wasser, wodurch eine Dichte erhalten wird, die niedriger ist als die der Silikatschichten. Da aber das Gel unter Wasser sicher noch mehr Wasser adsorbiert, kann durch Verdichtung dieses Wassers ein zu hohes spezifisches

¹⁾ E. MAEGDEFRAU u. U. HOFMANN, Z. Kryst. 98 (1937), 299.

Gewicht gefunden werden, wenn das spezifische Gewicht unter Wasser bestimmt wird. Beide Fehlerquellen können also einander entgegenwirken und sich zum Teil aufheben. Bei der Bestimmung unter Xylol ist dagegen mit einer unvollständigen Benetzung des hydrophilen Gels zu rechnen, so daß der Wert für das spezifische Gewicht zu niedrig sein dürfte. Wir halten darum die Bestimmung des spezifischen Gewichts unter Wasser für zuverlässiger. Tatsächlich erhält man auch aus der unter Wasser bestimmten Dichte den sehr plausiblen Wert von 10,2 Å für die Dicke der einzelnen Silikatschicht.

Die geringe Menge an Kaliumionen in den Gelen ist vermutlich, wie oben erläutert, an die Silikatschichten gebunden und wohl zum Teil verantwortlich für den Basenaustausch der Gele. Die Größenordnung des K_2O -Gehaltes liegt unter der des S-Wertes, so daß wohl auch Mg-Ionen am Austausch beteiligt sind.

Die Struktur dieser Gele bringt den interessanten Nachweis, daß einzelne Silikatschichten in sehr unregelmäßiger Verwachsung miteinander existenzfähig sind. Zugleich sind die Röntgenbilder der Gele beachtenswert, da sie — mit Ausnahme der undeutlichen Schwärzung bei $\vartheta = 4$ und 14° — ein reines Kreuzgitterspektrum zeigen.

Für die Antigoritgele mit dem Verhältnis von 5—6 Mg auf 4 Si gilt das Entsprechende. Nur sind hier die Schichten schon besser parallel übereinander gelagert, aber in sehr geringer Zahl oder mit stark wechselndem Abstand, wie die Unschärfe der $(0\ 0\ l)$ -Interferenzen mit $d = 8$ und $d = 3,7$ Å zeigt.

Nach der Analyse und dem Röntgenbild ist hier eine Si-O-Sechsringebene mit einer Mg-OH-Ebene kondensiert. In der Struktur des Chrysotil (Serpentin) von WARREN und BRAGG¹⁾, bei deren Bestimmung ein gut faserig ausgebildetes Präparat untersucht wurde, ist jede Silikatschicht in schmale Streifen von der Breite eines Sechsringes zerschnitten, und diese Streifen sind gegeneinander um 180° verdreht. BRAGG folgert aber aus der Beobachtung, daß bei manchen Kristallen die Drehkristallreflexe mit dem Index $k \neq 0$ zu unscharfen Strichen auseinandergezogen sind, daß gelegentlich die Breite der Streifen unbestimmt größer sein kann. Im Grenzfall gibt die Verbreiterung der Streifen wieder Schichten, die den ganzen Kristall durchziehen. Dies wird von SCHIEBOLD²⁾ für die blätterige Varietät des Serpentins, den Antigorit angenommen. Die Struktur einer solchen einzelnen Schicht würde der Schicht des Kaolinit

¹⁾ B. E. WARREN u. W. L. BRAGG, Z. Kryst. 76 (1930), 201.

²⁾ E. SCHIEBOLD, Ergebni. exakt. Naturwiss. 11 (1932), 416.

$\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$ entsprechen. Das Interferenzbild unseres Antigoritgels gibt keine Möglichkeit, etwas über die Breite der Streifen auszusagen, da keine Aufnahmen mit ausgerichteten Kristallen gemacht werden konnten, um die Interferenzen mit $k = 0$ und $k \neq 0$ zu trennen. Sicher ist aber aus der Halbwertsbreite der $(h k)$ -Interferenzen zu schließen, daß die „Kristalle“ in der Fläche der Sechsringebene isodimensional sind und keinesfalls Fäden von wenigen Sechsringenbreite. Da andererseits die Ausbildung der Kristalle senkrecht zu den Sechsringebenen wahrscheinlich sehr gering und sicher nicht vollkommen ist, erscheint uns aus Gründen der Stabilität wahrscheinlicher, daß das Gel aus kaolinitähnlichen Schichten besteht, die im Abstand von etwa 8 Å parallel übereinander liegen.

Dem verhältnismäßig hohen Gehalt solcher kaolinitähnlichen Schichten an Konstitutionswasser entspricht das niedrige spezifische Gewicht (2,2₉) und das niedrige Brechungsvermögen (1,46₅) des Antigoritgels.

Erst die hydrothermale Behandlung bewirkt bei unseren Gelen eine regelmäßige Übereinanderlagerung der Silikatschichten. Dagegen ist die Struktur der Silikatschichten schon im Gel vorgebildet. Die Ordnung der Silikatschichten übereinander ist also hier der schwerste Schritt der Kristallbildung. Es ist interessant, daß auch beim Graphit¹⁾ die regelmäßige Ausbildung der Schichtebenen schon bei viel geringerer Kristallgröße des Kohlenstoffs erreicht ist, als die regelmäßige Anordnung der Schichtebenen zueinander. Diese Beobachtung ist auch deswegen bemerkenswert, weil sie verständlich macht, daß oft bei natürlichen Tonmineralien wie beim Montmorillonit²⁾ und den glimmerartigen Tonmineralien³⁾ eine Störung der idealen Regelmäßigkeit von gleicher Art gefunden worden ist.

Energetisch ist dies nicht unverständlich. Denn die Kräfte, die die Ionen oder Atome einer Schicht zusammenhalten und die beim Weiterwachsen einer Schicht und bei ihrer regelmäßigen Ausbildung abgesättigt werden, sind sehr stark. Dagegen sind die Kräfte, die die Schichten miteinander verbinden, schwach, ob sie nun zwischenmolekularer und heteropolarer Natur sind, wie bei den hier behandelten Silikaten, oder metallischer Art wie beim Graphit. Zudem

¹⁾ U. HOFMANN u. D. WILM, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 42 (1936), 504.

²⁾ E. MAEGDEFRAU u. U. HOFMANN, Z. Kryst. 98 (1937), 299.

³⁾ E. MAEGDEFRAU u. U. HOFMANN, Z. Kryst. 98 (1937), 31.

genügt es im allgemeinen zur Einstellung der idealen dreidimensionalen Regelmäßigkeit des Kristalls nicht, wenn jede Schicht regelmäßig über und unter die nächste gelagert wird. Sondern es müssen auch die jeweils übernächsten Schichten zueinander orientiert werden, wozu diese schwachen Kräfte bei den glimmerartigen Mineralien auf Entfernungen von über 10 Å richtend wirken müssen.

Besonders interessant erscheint uns endlich der Nachweis, daß schon durch Fällung bei 100° und ohne Anwendung von Druck oder geologischen Zeiten Magnesiumsilikate mit regelmäßig gebauten Silikatschichten entstehen. Bei Aluminiumsilikaten sind unter diesen Bedingungen bisher nur amorphe Produkte erhalten worden.

Bei der Durchführung der Arbeit sind wir Herrn Dr.-Ing. E. MAEG-DEFRAU für häufigen Rat und Hilfe zu Dank verpflichtet.

Die Forschungsgemeinschaft unterstützte uns durch Beschaffung von Röntgenapparaten.

Zusammenfassung

Beim Zusammenkochen von Lösungen von Magnesiumchlorid und Kieselsäurehydrat mit Kaliumhydroxyd und Calciumhydroxyd wurden Magnesiumsilikatgele erhalten, die im Unterschied zu analog gefällten Aluminiumsilikaten deutliche Interferenzen gaben, und zwar alle für die Silikatschichten der Tonmineralien charakteristischen.

Bei geeigneter Wahl der Darstellungsbedingungen wurden Gele erhalten, die die Zusammensetzung des Montmorillonit $Mg_3(OH)_2 \cdot Si_4O_{10} + nH_2O$ besaßen. Die Aufklärung ihrer Struktur ergab, daß diese Gele im wesentlichen aus einzelnen Magnesiumsilikatschichten bestehen. Ihr Röntgenbild gibt praktisch ein reines Kreuzgitterspektrum.

Die Bestimmung von spezifischem Gewicht, Brechungsvermögen, Basenaustausch, thermischem Abbau und Wasseraufnahme bestätigte die Strukturbestimmung.

Durch hydrothermale Behandlung mit Kalilauge wurden aus den Gelen nur bei mittlerer Alkalikonzentration und nicht zu hohen Temperaturen Montmorillonit, sonst Glimmer erhalten. Natronlauge begünstigte die Bildung von Montmorillonit.

Diese synthetischen, Magnesium enthaltenden Glimmer zeigten mit steigender Temperatur (und Druck) und steigender Alkalikonzentration eine regelmäßigeren Ausbildung des Gitters, erreichten aber auch im besten Falle noch nicht die Regelmäßigkeit des Phlogopit.

Vielmehr entsprachen sie in der unvollständigen Ordnung ihres Gitters der Reihe der natürlichen (meist Aluminium enthaltenden) glimmerartigen Tonmineralien.

Diese hydrothermal erhaltenen Mineralien wurden durch Röntgenbild und Brechungsvermögen charakterisiert.

Zum Vergleich mit den Magnesiumsilikatgelen und dem synthetischen Montmorillonit wurde der natürliche Magnesium enthaltende Montmorillonit von Hector untersucht. Dieser Montmorillonit ist in seinen Eigenschaften wie dem Brechungsvermögen und dem Verlauf der innerkristallinen Quellung den natürlichen Aluminium enthaltenden Montmorilloniten von Geisenheim und Wyoming sehr ähnlich. Doch gibt er bei der thermischen Entwässerung das Wasser seiner OH-Gruppen erst zwischen 550 und 800° ab, während die Aluminium enthaltenden Montmorillonite dieses Wasser bereits zwischen 400 und 500° verlieren. Auch besitzt er ein niedriges Basenaustauschvermögen von nur 60 mval/100 g.

Der Montmorillonit von Hector bildet als Magnesiumsilikat ein Endglied der Montmorillonitgruppe wie der Montmorillonit (im engeren Sinne) als Aluminiumsilikat und der Nontronit als Eisensilikat. Wir schlagen darum für dieses typische Mineral einen neuen Namen vor und nennen ihn nach seinem Fundort „Hectorit“.

Bei allen diesen Magnesiumsilikaten sind die *a*- und *b*-Achsen des Gitters etwas größer als bei den entsprechenden Aluminiumsilikaten.

Bei geeignetem Verhältnis von Magnesiumchlorid und Kieselsäure wurden beim Kochen Gele erhalten, die in Zusammensetzung und Struktur dem Antigorit $Mg_6(OH)_8 \cdot Si_4O_{10}$ ähnlich waren. Durch hydrothermale Behandlung entstand aus ihnen Antigorit.

Rostock, Chemisches Institut der Universität.

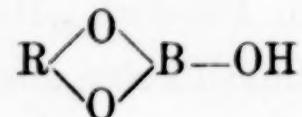
Bei der Redaktion eingegangen am 7. April 1941.

**Über die Aktivierung der Borsäure
mit Polyoxyverbindungen und die Vorgänge
bei der maßanalytischen Bestimmung
der aktivierten Borsäure¹⁾**

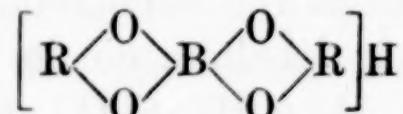
Von HARALD SCHÄFER

Mit 6 Abbildungen im Text

Mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen hat zuerst G. MAGNANINI²⁾ gezeigt, daß Borsäure mit geeigneten Oxyverbindungen Komplexe bildet. J. BÖESEKEN³⁾ hat weiter nachgewiesen, daß Polyoxyverbindungen dann mit Borsäure Komplexe bilden, wenn 2 Oxygruppen günstig im Raume gelagert sind. P. H. HERMANS⁴⁾ hat auf präparativem Wege 2 Typen von Borsäure-Dioxyverbindungen erhalten. Er fand für zahlreiche Polyalkohole Borverbindungen entweder vom Typ der Monodiolborsäure



[abgekürzt geschrieben HBD⁵⁾] oder vom Typ der Didiolborsäure



(abgekürzt HBD₂). Oxyverbindungen mit vier oder mehr Oxygruppen können bei günstiger Stellung der Oxygruppen auch mehrwertige Säuren bilden, also Verbindungen, die 2 oder 3 Atome Bor im Molekül enthalten. So hat I. M. KOLTHOFF⁶⁾ mit Hilfe von

¹⁾ 4. Mitteilung der Reihe: „Beiträge zur maßanalytischen Bestimmung der Borsäure“. — 3. Mitteilung vgl.: Z. anorg. allg. Chem. 246 (1941), 149. — 1. und 2. Mitteilung vgl. Z. analyt. Chem. 121 (1941), 161, 170.

²⁾ G. MAGNANINI, Z. physik. Chem. 6 (1890), 58; 11 (1893), 281.

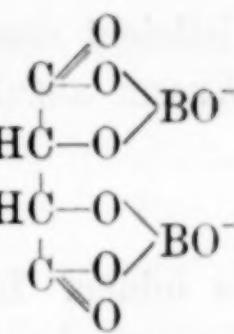
³⁾ J. BÖESEKEN, Ber. dtsch. chem. Ges. 46 (1913), 2612.

⁴⁾ P. H. HERMANS, Z. anorg. allg. Chem. 142 (1925), 83.

⁵⁾ In dieser Arbeit werden die von J. BÖESEKEN und Mitarbeitern eingeführten Abkürzungen benutzt. Als „Diol“ werden solche Stoffe verstanden, die mindestens 2 Oxygruppen tragen. Im übrigen gelten folgende Bezeichnungen: HB = H₃BO₃; D = Diol; HBD = Mono-Diolborsäure; HBD₂ = Di-Diolborsäure; R = organischer Rest.

⁶⁾ I. M. KOLTHOFF, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 45 (1926), 607.

Löslichkeitsbestimmungen die Existenz einer Diborweinsäure nachgewiesen. E. DARMOIS und R. PEYROUX¹⁾ fanden Säuren vom Typ H_2B_2D mit Hilfe von Drehungsmessungen auch in Lösungen, die Borat und Glucose, Galaktose oder Fruktose enthielten. Ebenso nehmen J. BÖESEKEN und N. VERMAAS²⁾ an, daß in einer wäßrigen Lösung von Borat und Sorbit außer den Anionen BD_2^- und BD^- auch das 2 wertige Ion B_2D^{--} vorliegen kann.

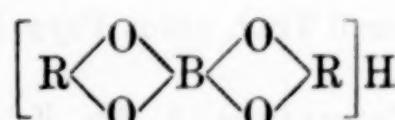


Aus dieser Zusammenstellung erkennt man, daß mehrere Arten von Borverbindungen entstehen können. Wie I. M. KOLTHOFF³⁾ und J. BÖESEKEN⁴⁾ schon dargelegt haben, hängt die Art der entstehenden Verbindungen von der Konzentration der Borsäure und des Polyalkohols ab. Für die borsäurehaltige wäßrige Lösung eines 6 wertigen Alkohols ergeben sich z. B. die möglichen Verbindungen H_3B_3D , H_2B_2D , HBD und HBD_2 . Betrachtet man diese Verhältnisse im Hinblick auf das bekannte Verfahren zur alkalimetrischen Bestimmung der durch Polyalkoholzusatz aktivierten Borsäure, so stößt man auf zwei Fragen, mit deren Beantwortung sich die vorliegende Arbeit befaßt:

1. Welche der möglichen Säuren ist unter den normalen Bedingungen einer Borsäurebestimmung im wesentlichen in Lösung vorhanden?

2. Kann durch Wahl besonderer Versuchsbedingungen die Bildung einer für die Borbestimmung besonders günstigen, d. h. möglichst starken Säure erreicht werden?

Mit der ersten Frage beschäftigen sich bereits einige Veröffentlichungen, deren Ergebnisse sich jedoch widersprechen. P. H. HERMANS⁵⁾ schreibt den starken, titrierbaren Diolborsäuren Didiol-Konstitution



zu. Weil mit Mannit, obwohl er die Borsäure sehr stark aktiviert, auf präparativem Wege nur Monodiolborsäure⁶⁾ erhalten werden konnte, nimmt P. H. HERMANS an, daß eine Monodiolborsäure

¹⁾ E. DARMOIS u. R. PEYROUX, Chem. Zbl. (1932), II, 359.

²⁾ J. BÖESEKEN u. N. VERMAAS, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **54** (1935), 853, 860.

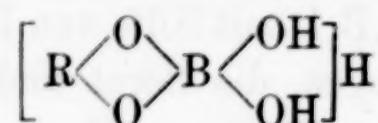
³⁾ I. M. KOLTHOFF, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **44** (1925), 975, 981.

⁴⁾ J. BÖESEKEN, N. VERMAAS u. A. TH. KÜCHLIN, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **49** (1930), 711 (Anmerkung am Schluß der Arbeit).

⁵⁾ P. H. HERMANS, Z. anorg. allg. Chem. **142** (1925), 83.

⁶⁾ J. FOX u. A. GAUGE, J. chem. Soc. London **99** 1075; durch Chem. Zbl. (1911) II, 439.

vielleicht dann als starke Säure reagiert, wenn sie in der Lage ist, Wasser anzulagern und dadurch eine Verbindung des Typs



zu bilden. Im Gegensatz hierzu schließt I. M. KOLTHOFF¹⁾ aus dem Verlauf der von J. VAN LIEMPT²⁾ gemessenen potentiometrischen Neutralisationskurven, daß bei Neutralisation von Lösungen, die Borsäure und Fruktose oder Mannit enthalten, mehrbasische Säuren, wie $\text{H}_3\text{B}_3\text{D}$ oder $\text{H}_2\text{B}_2\text{D}$ abgebunden werden. Die Monosäure HBD soll dabei keine Rolle spielen. J. BÖESEKEN, N. VERMAAS und A. TH. KÜCHLIN³⁾ folgern aber aus p_H -Messungen an Borsäure-Diolkernischen (Versuche mit Mannit, Fruktose und α -Mannitan) und aus der p_H -Änderung bei der Neutralisation, daß die Säurestärke der Lösung durch Bildung von Di-Diolborsäure beherrscht wird⁴⁾.

Aus diesem Überblick erkennt man, daß eine ganze Reihe von Bor-Verbindungen zur Erklärung der Titrierbarkeit der Borsäure herangezogen wurden.

Eigene Versuche⁵⁾

A. Die Arbeitsweise bei der potentiometrischen p_H -Messung und Titration

Als empfindliches Meßinstrument diente das Jonometer von LAUTENSCHLÄGER, München. Die Meßkette bestand aus der mit gesättigter Kaliumchloridlösung gefüllten Kalomelelektrode und der Meßelektrode. Als Meßelektrode diente bei den in Abb. 1 dargestellten Messungen die Chinhydronelektrode. In allen anderen

¹⁾ I. M. KOLTHOFF, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **44** (1925), 975.

²⁾ J. VAN LIEMPT, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **37** (1920), 388; Z. anorg. allg. Chem. **111** (1920), 151.

³⁾ J. BÖESEKEN, N. VERMAAS u. A. TH. KÜCHLIN, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **49** (1930), 711.

⁴⁾ Eine grundsätzlich andere Anschauung vertreten W. D. BANCROFT und H. L. DAVIS (J. physic. Chem. **34**, 2479, 2507; durch Chem. Zbl. **1931**, I, 1586/87). Sie behaupten, die Erhöhung der Säurestärke der Borsäure wäre nicht durch Bildung einer Verbindung bedingt, sondern wäre zurückzuführen auf „bessere Löslichkeit und Dissoziierbarkeit der Borsäure in Gegenwart der Zusätze“. Gegen diese Auffassung spricht schon der von J. BÖESEKEN und Mitarbeitern festgestellte spezifische Einfluß der Konstitution der Polyalkohole. J. BÖESEKEN und N. VERMAAS haben (Chem. Zbl. **1932**, I, 796) gegen die Ansichten von W. D. BANCROFT und H. L. DAVIS Stellung genommen.

⁵⁾ Vgl. auch die Dissertation von H. SCHÄFER „Beiträge zur maßanalytischen Bestimmung der Borsäure“, Jena 1940.

Fällen wurde eine mit Platinschwarz überzogene, mit Wasserstoff gesättigte Platinelektrode verwendet¹⁾. Mit Hilfe eines Thermostaten wurde die Temperatur auf $18^\circ \pm 0,2^\circ \text{C}$ eingestellt. Die Einstellung der p_{H} -Werte war auf $\pm 0,01$ — $0,02$ Einheiten genau. Für die Titration wurde eine 10 cm^3 Vorratsbürette verwendet, an der $0,01 \text{ cm}^3$ genau ablesbar waren. Als Maßlösung diente 2,087 n-Natronlauge. Die Verwendung starker Lauge bietet den für die Auswertung der Ergebnisse bedeutsamen Vorteil, daß die Verdünnung der Lösung während der Titration durch die zugefügte Maßflüssigkeit vernachlässigt werden kann.

B. Abhängigkeit der Wasserstoffionenkonzentration von der Konzentration der Polyalkohole

In einer Borsäure-Polyalkohollösung hängt die Wasserstoffionenkonzentration bei gleichbleibendem Borgehalt von der Konzentration des Polyalkohols ab²⁾. Untersuchungen gleicher Art haben bereits J. BÖESEKEN, N. VERMAAS und A. TH. KÜCHLIN³⁾ ausgeführt. Weil die Ergebnisse für die weiteren Abschnitte wichtig sind, soll hier ein Teil unserer Versuche kurz beschrieben werden⁴⁾.

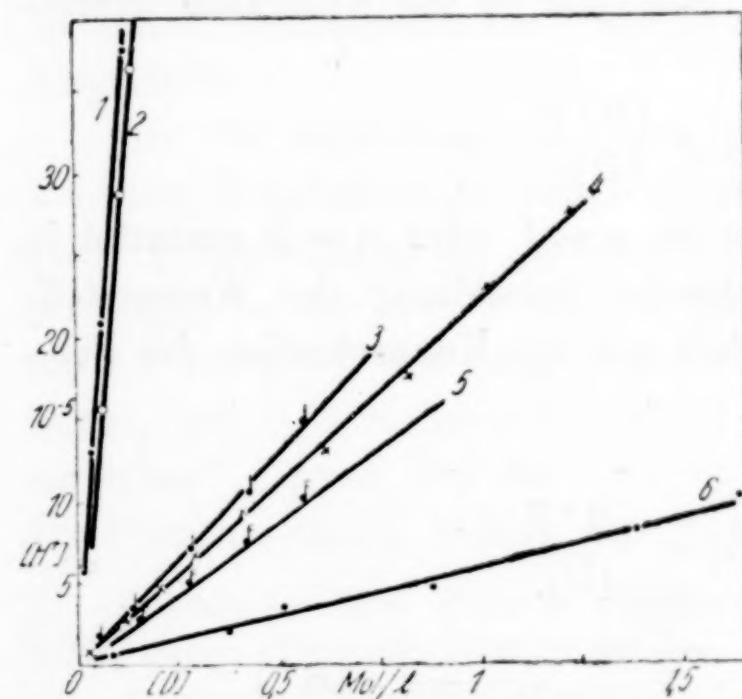


Abb. 1
 $[\text{H}^+]$ in Abhängigkeit von $[\text{D}]$
 Borsäurekonzentration = 0,08136 m
 Chinchronelektrode 18°C

- 1 = Mannit
- 2 = Fruktose
- 3 = α -Glukose
- 4 = Erythrit (meso)
- 5 = $\alpha + \beta$ -Glukose
(im Gleichgewicht)
- 6 = Glyzerin

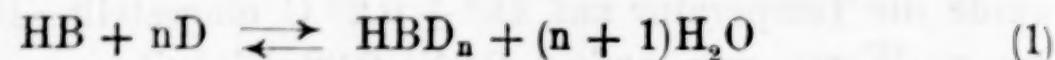
¹⁾ Mit bleihaltiger Platinchlorwasserstoffsäurelösung platierte Platin-elektrode. Während der Messung perlte ständig gereinigter Wasserstoff gegen die Elektrode und sorgte gleichzeitig für Rührung. Zur Reinigung wurde der Wasserstoff durch KMnO_4 -Lösung, alkalische Pyrogallollösung, Sublimatlösung und über Kieselgel geleitet.

²⁾ Hier wie bei allen folgenden Versuchen war die Borsäurekonzentration kleiner als 0,1 molar, so daß Störungen durch Selbstkomplexbildung der Borsäure ausgeschlossen waren.

³⁾ J. BÖESEKEN, N. VERMAAS u. A. TH. KÜCHLIN, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **49** (1930), 711; N. VERMAAS, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **51** (1932), 67 und 955.

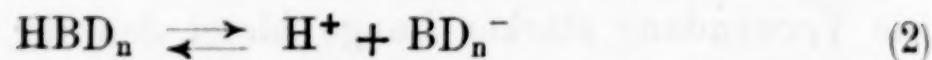
⁴⁾ Die Versuchsbedingungen sind aus Abb. 1 zu ersehen.

Bei der Auswertung der Versuchsergebnisse sind die folgenden Gleichgewichte zu beachten:



$$K_{\text{kompl.}} = \frac{[HBD_n][H_2O]^{(n+1)}}{[HB][D]^n}$$

und



$$K_{\text{diss.}} = \frac{[H^+][BD_n^-]}{[HBD_n]}.$$

$[H^+]$ ist durch Gleichung (2) mit $[HBD_n]$ verbunden:

$$[HBD_n] = \frac{[H^+][BD_n^-]}{K_{\text{diss.}}} = \frac{[H^+]^2}{K_{\text{diss.}}}.$$

In Gleichung (1) eingesetzt ergibt sich:

$$K_{\text{kompl.}} = \frac{[H^+]^2[H_2O]^{(n+1)}}{K_{\text{diss.}}[HB][D]^n} \quad \text{oder} \quad K'[HB] = \frac{[H^+]^2[H_2O]^{(n+1)}}{[D]^n}.$$

Bei diesen Überlegungen wurde die geringe Dissoziation der Orthoborsäure vernachlässigt. Wird zur weiteren Vereinfachung $[H_2O]$ als konstant angesehen und mit in die Konstante hineingenommen, so ergibt sich:

$$K''[HB] = \frac{[H^+]^2}{[D]^n}.$$

Eine Entscheidung darüber ob $n = 1$ oder $n = 2$ gestattet in sehr einfacher Weise die graphische Darstellung der Wasserstoffionenkonzentration in Abhängigkeit von der Konzentration des Polyalkohols.

Für $n = 1$ ergibt sich

$$K''[HB] = \frac{[H^+]^2}{[D]}$$

und für $n = 2$:

$$K''[HB] = \frac{[H^+]^2}{[D]^2} \quad \text{oder} \quad \sqrt{K''[HB]} = \frac{[H^+]}{[D]}.$$

Die Tatsache, daß bei Aufzeichnung von $[H^+]$ in Abhängigkeit von $[D]$ ein gradliniger Zusammenhang gefunden wird (Abb. 1), bedeutet, daß $n = 2$ ist, daß also die Wasserstoffionenkonzentration von der Didiolborsäure beherrscht wird¹⁾. Eine Aussage über etwa gleich-

¹⁾ In Übereinstimmung mit den bereits von J. BÖESEKEN, N. VERMAAS und A. TH. KÜCHLIN veröffentlichten Befunden: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 49 (1930), 711.

zeitig vorhandene, schwächere Monodiolborsäure ist damit nicht verbunden. Die geradlinige Abhängigkeit besagt ferner, daß es erlaubt ist, die entstehende $[HBD_n]$ gegen $[HB]$ zu vernachlässigen, $[HB]$ also als konstant anzusehen. Es entsteht demnach nur eine geringe Menge komplexer Säure, die aber stark dissoziert ist¹⁾.

Aus Abb. 1 gewinnt man zugleich einen Überblick über die Stärke der Aktivierung von Borsäure mit Hilfe verschiedener Polyalkohole²⁾. Das bei Borbestimmungen oft benutzte Glyzerin aktiviert die Borsäure nur wenig. Stärker ist die Aktivierung mit Glukose³⁾ und Mesoerythrit, am weitaus stärksten aber mit Mannit und Fruktose. Auffallend ist die sehr nahe Übereinstimmung der mit Mannit und Fruktose erhaltenen Ergebnisse. Diese Übereinstimmung wurde auch bei hier nicht wiedergegebenen Versuchen mit Polyalkoholkonzentrationen bis 1 Mol/Liter festgestellt.

Die für alkalifreie Lösungen gewonnenen Ergebnisse der Abb. 1 werden durch p_H -Messungen an alkalihaltigen Borsäure-Polyalkohollösungen bestätigt. In der Abb. 2 sind in Abhängigkeit von der Diolkonzentration die p_H -Werte aufgetragen für Lösungen, die 1,85 Millimol H_3BO_3 und 0,94 Millimol NaOH bei wechselnder Menge Polyalkohol enthalten⁴⁾. Auch hier fällt die nahezu gleich starke Aktivierung der Borsäure durch Mannit und Fruktose auf.

¹⁾ Auch bei allen späteren Überlegungen kann ohne merklichen Fehler HBD_n gegen HB vernachlässigt werden.

²⁾ Folgende Präparate wurden verwendet: Mannit aus Manna, feinst gepulvert, MERCK. Fruktose, reinst, MERCK; Glukose, reinst, MERCK; Erythrit, MERCK (Mesoerythrit, Schmelzp. 120 °); Glyzerin pro analysi, doppelt dest., MERCK.

³⁾ Beim Vergleich der mit α -Glukose und mit Gleichgewichtsglukose erhaltenen Ergebnisse erkennt man die von J. BÖESEKEN [Ber. dtsch. chem. Ges. 46 (1913), 2612] bereits festgestellte stärkere Wirksamkeit der α -Glukose.

⁴⁾ Die aufgetragenen p_H -Werte sind aus den Abb. 3–6 abgelesen worden, stellen also einen Schnitt durch die Neutralisationskurven bei 0,45 cm³ Laugenzusatz dar. In gleicher Weise wurde bereits früher die Erhöhung des Säuregrades einer Borsäurelösung nach Zugabe von Neutralsalzen dargestellt. Vgl. H. SCHÄFER und A. SIEVERTS, Z. anorg. allg. Chem. 246 (1941), 152.

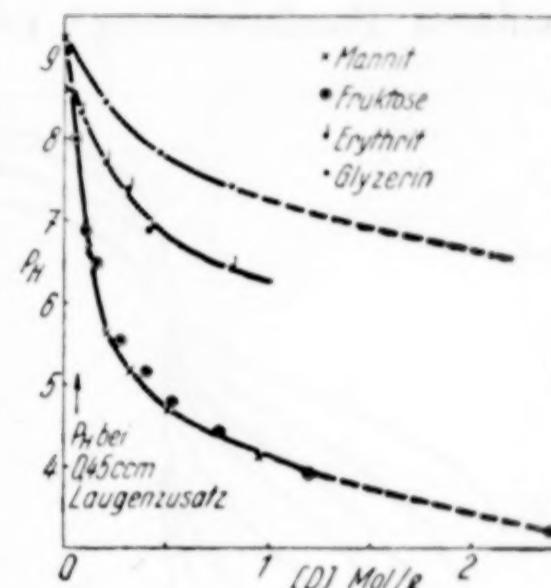


Abb. 2
 p_H in Abhängigkeit von $[D]$
 Schnitt durch die Neutralisationskurven (Abb. 3–6) bei
 0,45 cm³ Laugenzusatz
 Platin-Wasserstoffelektrode,
 18° C

Auswertung der Neutralisationskurven von Gemischen der Borsäure mit Mannit, Fruktose, Erythrit und Glyzerin¹⁾

Potentiometrische Titrationen mit der Wasserstoffelektrode sind in den Abb. 3—6 dargestellt. Dabei wurden 20 cm^3 einer 0,0925 molaren Borsäurelösung²⁾ ($= 1,850 \text{ Millimol } \text{H}_3\text{BO}_3$) nach Zugabe verschiedener großer Polyalkoholmengen mit 2,087 n-Natronlauge bei $18,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$ titriert³⁾.

Die benutzten Konzentrationen

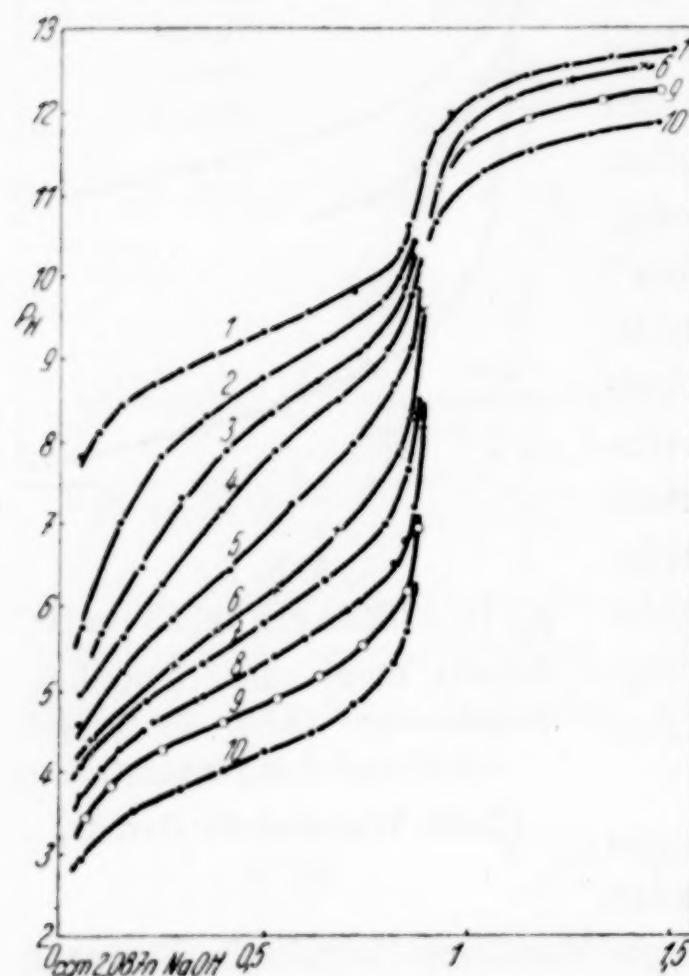


Abb. 3. Borsäure und Mannit
Messung mit Pt-H₂-Elektrode bei 18°C

Kurve Nr.	1,850 Millimol H_3BO_3 ($20 \text{ cm}^3 \text{H}_3\text{BO}_3$ 0,0925 m) + Millimol Mannit	Mannit-Konzentr. Mol/l
1	0	0
2	0,549	0,027
3	1,099	0,054
4	1,648	0,081
5	2,471	0,121
6	3,295	0,161
7	4,395	0,213
8	6,59	0,316
9	10,99	0,51
10	21,98	0,96

Konzentration des Polyalkohols wurde die durch die Zugabe des Polyalkohols verursachte Zunahme des Volumens der Lösung berücksichtigt. Die geringe Volumenzunahme bedeutet eine gewisse Abnahme der Gesamtborsäurekonzentration, die aber für die vorliegenden Betrachtungen ohne Bedeutung ist.

¹⁾ Auch nach Aktivierung mit Glukose wurde die potentiometrische Titration der Borsäure versucht. Dabei zeigte sich, daß der pH-Wert nach Zusatz von Lauge nicht konstant bleibt.

Beispiel: 20 cm^3 0,0925 m $\text{H}_3\text{BO}_3 + 5,00 \text{ g}$ Glukose ($\alpha + \beta$ im Gleichgewicht)
+ $0,60 \text{ cm}^3$ 2,087 n-NaOH: $p_{\text{H}} = 7,44$
nach 1,5 Min.: 6,88
„ 2,5 Min.: 6,75
„ 3,5 Min.: 6,62.

Diese Erscheinung steht damit im Zusammenhang, daß bei Laugen-
zusatz die stärkere α -Glukosebor-
säure bevorzugt abgebunden wird
und dadurch eine Neueinstellung des
 α - β -Gleichgewichts (Mutarotation)
der Glukose stattfindet.

²⁾ Größere Borsäurekonzentrationen werden vermieden, weil sonst Störungen durch Bildung stärkerer Polyborsäuren wie Tetraborsäure und Pentaborsäure eintreten. Aus diesem Grunde sind die von I. VAN LIEMPT [Z. anorg. allg. Chem. 111 (1920), 151] mit 0,456 m Borsäure gemessenen Neutralisationskurven nur schwer auszuwerten.

³⁾ Bei der Berechnung der

umfassen auch die bei Borsäurebestimmungen im allgemeinen vorliegenden Gehalte an Borsäure und Polyalkohol. Aus den Abbildungen erkennt man zunächst, daß (wie bekannt) der Äquivalenzsprung bei Gegenwart der Polyalkohole nach Zugabe der gleichen Laugenmenge erfolgt wie in reiner Borsäurelösung. Die untersuchten komplexen Borsäuren sind also sämtlich als einbasische Säuren titrierbar. Neue Potentialsprünge treten im ganzen untersuchten Gebiet nicht auf, was auf die geringen Komplexfestigkeiten der entstehenden Verbindungen zurückzuführen ist. Bei den mit Mannit- oder Fruktosezusatz gemessenen Neutralisationskurven fällt auf, daß bei Zugabe kleinerer Diolmengen die Neigung des mittleren Teiles der Kurven steiler ist, als bei der darüberliegenden, „normalen“ Kurve der reinen Borsäurelösung (vgl. insbes. Abb. 3 und 4, Kurve 3, 4 und 5). Bei hohen Diolkonzentrationen wird die Neigung der Kurve wieder geringer, der Kurvenverlauf also „normal“. Die mit höherem Polyalkoholgehalt gemessenen Kurven erscheinen gegen die Kurve der reinen Borsäure parallel verschoben.

Die nahe Übereinstimmung der aktivierenden Wirkung von Fruktose und Mannit wurde bereits in der Abb. 2 gezeigt. Auffallend ist, daß die Übereinstimmung nur für den praktisch wichtigen Teil der Neutralisationskurve, d. h. für das Gebiet vor dem Äquivalenzsprung gilt. Hinter dem Äquivalenzpunkt zeigen bei gleicher molarer

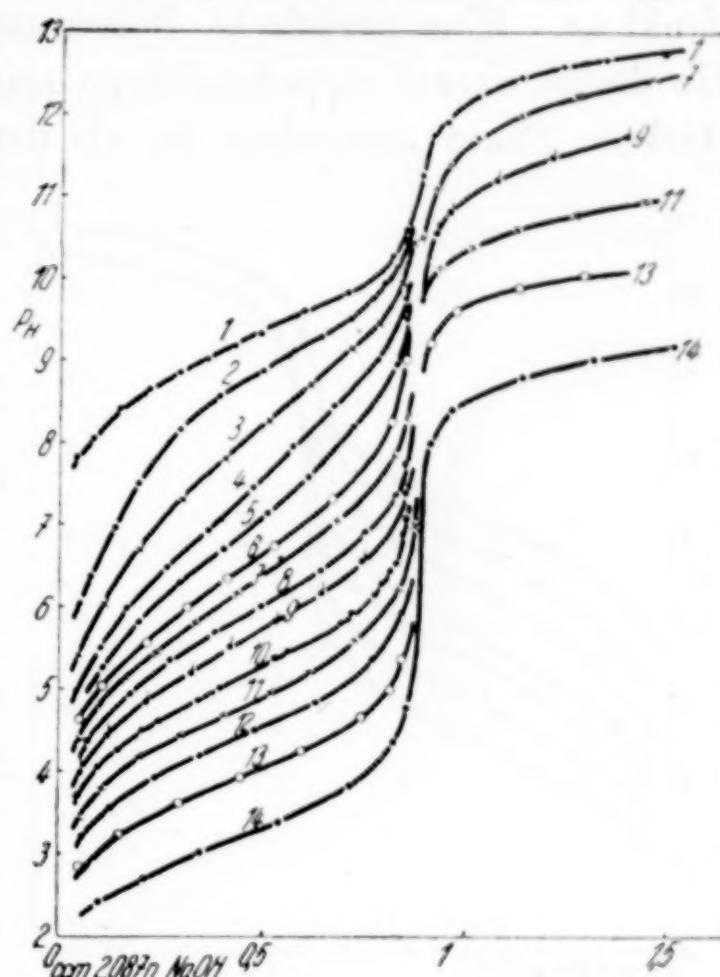


Abb. 4. Borsäure und Fruktose
Messung mit Pt-H₂-Elektrode bei 18° C

Kurve Nr.	1,850 Millimol H ₃ BO ₃ (20 cm ³ H ₃ BO ₃ 0,0925 m) + Millimol Fruktose	Fruktose Konzentr. Mol/l
1	0	0
2	0,555	0,028
3	1,111	0,055
4	1,666	0,082
5	2,22	0,11
6	3,05	0,15
7	3,33	0,163
8	4,44	0,22
9	5,55	0,27
10	8,33	0,40
11	11,11	0,52
12	16,66	0,76
13	27,77	1,20
14	66,7	2,4

Konzentration die Mannit enthaltenden Gemische einen höheren p_H -Wert als die entsprechenden Gemische mit Fruktose. Der Potentialsprung ist bei Verwendung von Mannit also größer als mit Fruktose. Eine praktische Bedeutung hat diese Erscheinung nicht. Sie dürfte darauf zurückzuführen sein, daß die Fruktose selbst als stärkere Säure anzusehen ist als der Mannit. — In den folgenden Abschnitten erfolgt eine quantitative Auswertung der gemessenen Neutralisationskurven.

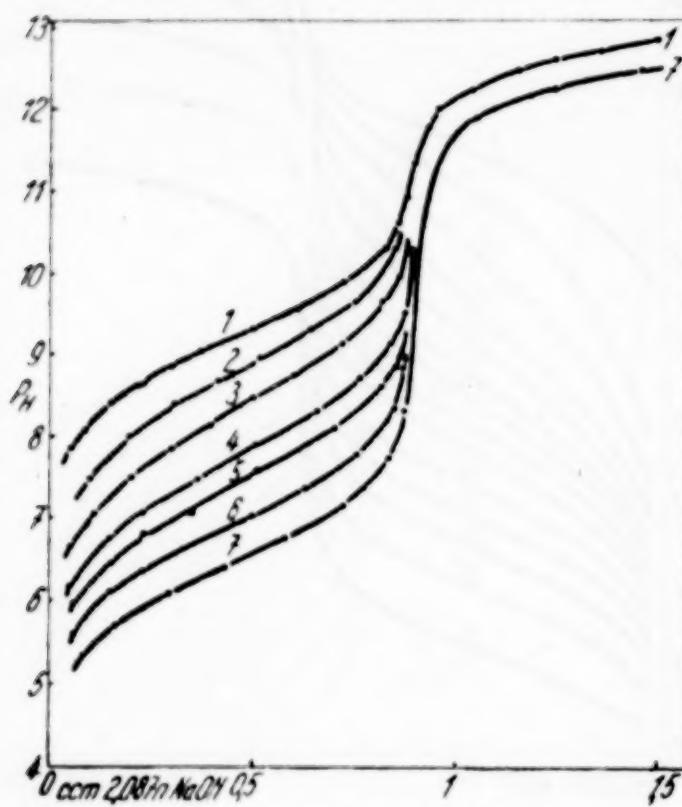


Abb. 5. Borsäure und Erythrit
Messung mit Pt-H₂-Elektrode bei 18° C

Kurve Nr.	1,850 Millimol H ₃ BO ₃ (20 cm ³ H ₃ BO ₃ 0,0925 m) + Millimol Erythrit	Erythrit- Konzentr. Mol/l
1	0	0
2	0,819	0,04
3	1,639	0,08
4	4,096	0,2
5	6,145	0,3
6	8,19	0,4
7	16,39	0,8

nur kleinen Dissoziation A^- gleich den zugefügten Molen Lauge und HA gleich den bis zum Äquivalenzpunkt fehlenden Molen Lauge gesetzt werden. Aus den zugefügten Kubikzentimetern Lauge ist dann der Ausdruck $\frac{[HA]_\beta}{[HA]_\alpha}$ berechenbar. Beträgt z. B. der Laugenverbrauch am Äquivalenzpunkt 0,89 cm³ und beziehen sich die mit α markierten Werte auf 0,20 cm³ und die mit β bezeichneten Werte auf 0,60 cm³ Laugenzusatz, dann ergibt sich:

a) Die Neigung der Neutralisationskurven

Die Ursache für die Abhängigkeit der Neigung der Neutralisationskurven von der Konzentration des Polyalkohols wird im folgenden dargelegt.

Für zwei verschiedene Stellen α und β der Neutralisationskurve einer Säure gilt, wenn $[A^-]$ die Anionenkonzentration und $[HA]$ die Konzentration der undissoziierten Säure bedeutet:

$$K = \frac{[H^+]_\alpha [A^-]_\alpha}{[HA]_\alpha} = \frac{[H^+]_\beta [A^-]_\beta}{[HA]_\beta};$$

daraus folgt:

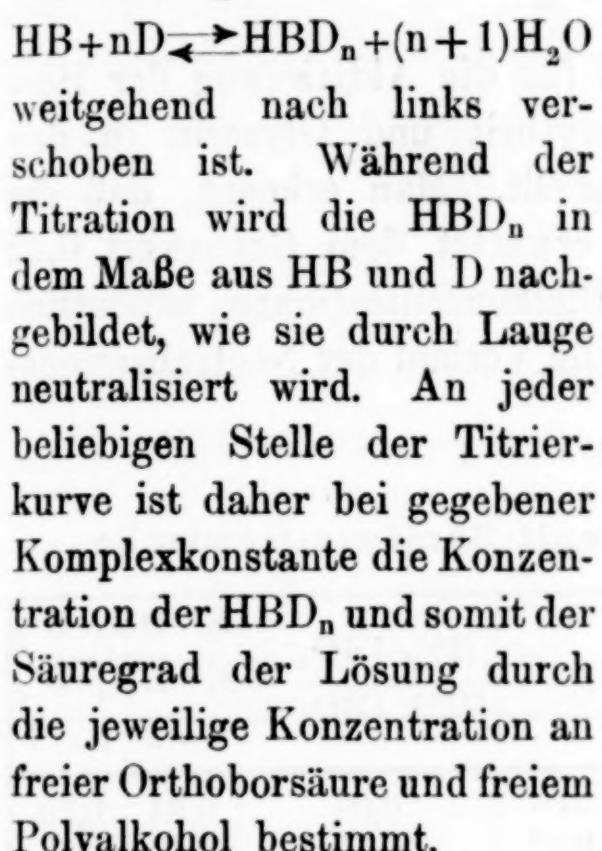
$$\frac{[HA]_\beta}{[HA]_\alpha} = \frac{[H^+]_\beta [A^-]_\beta}{[H^+]_\alpha [A^-]_\alpha}.$$

Handelt es sich um schwache Säuren, dann kann wegen der

$$\frac{[\text{HA}]_\beta}{[\text{HA}]_\alpha} = \frac{0,89 - 0,60}{0,89 - 0,20} = 0,42.$$

Der gleiche Ansatz ist erlaubt für scheinbar schwache Säuren, wobei zwar HA nicht der bis zum Äquivalenzpunkt fehlenden Lauge entspricht, ihr aber proportional ist.

Scheinbar schwache Säuren sind auch die Diolborsäuren. Bei der Titration der Säuren HBD_n entspricht die bis zum Äquivalenzpunkt fehlende Lauge sehr nahe der im Gleichgewicht vorliegenden Orthoborsäure, weil das Gleichgewicht



Aus der Gleichung für die Komplexkonstante (vgl. S. 100) folgt:

$$[\text{HBD}_n] = K \cdot [\text{HB}] \frac{[\text{D}]^n}{[\text{H}_2\text{O}]^{(n+1)}}.$$

Für die Titration von α bis β ergibt sich unter Berücksichtigung dieser letzten Gleichung:

$$\frac{[\text{HBD}_n]_\beta}{[\text{HBD}_n]_\alpha} = \frac{K \cdot [\text{HB}]_\beta [\text{D}]^n_\beta [\text{H}_2\text{O}]^{(n+1)}_\alpha}{K \cdot [\text{HB}]_\alpha [\text{D}]^n_\alpha [\text{H}_2\text{O}]^{(n+1)}_\beta} = \frac{[\text{H}^+]_\beta [\text{BD}_n^-]_\beta}{[\text{H}^+]_\alpha [\text{BD}_n^-]_\alpha}.$$

Man erkennt, daß $[\text{HBD}_n]$ der im Gleichgewicht vorhandenen Borsäure proportional wird, wenn $[\text{D}]$ so groß ist, daß die durch die Titration stattfindende Verminderung von $[\text{D}]$ nicht merklich in Er-

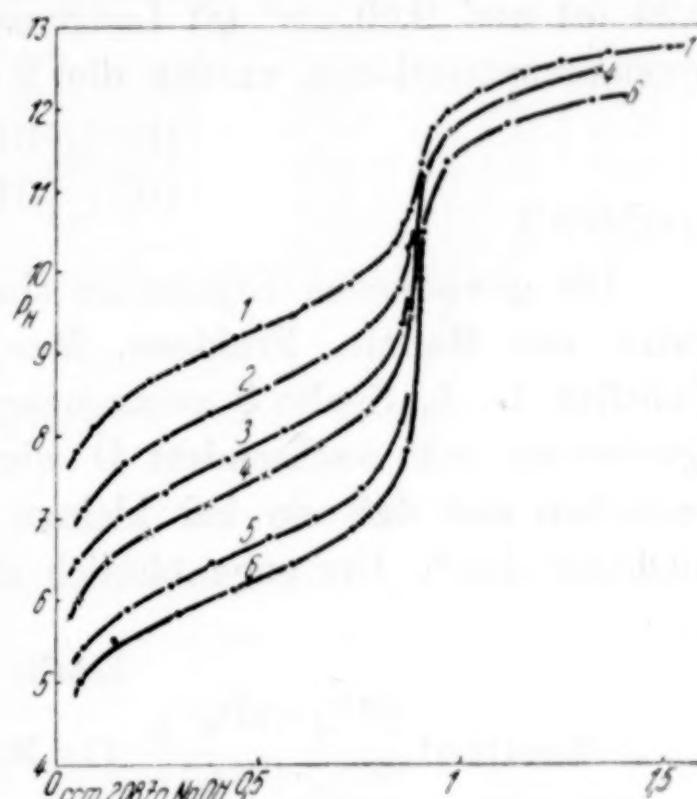


Abb. 6. Borsäure und Glyzerin
Messung mit Pt-H₂-Elektrode bei 18° C

Kurve Nr.	1,850 Millimol H_3BO_3 (20 cm ³ H_3BO_3 0,0925 m) + Millimol Glyzerin	Glyzerin- Konzentr. Mol/l
1	0	0
2	4,02	0,20
3	9,75	0,47
4	17,68	0,8
5	50,4	2,1
6	98,0	3,5

scheinung tritt. Dabei muß auch die Veränderung von $[H_2O]$ zu vernachlässigen sein, so daß man dann schreiben darf

$$\frac{[HBD_n]_\beta}{[HBD_n]_a} = \frac{K_1 \cdot [HB]_\beta}{K_1 \cdot [HB]_a} = \frac{[H^+]_\beta [BD_n^-]_\beta}{[H^+]_a [BD_n^-]_a} = 0,42.$$

Nimmt aber $[D]$ während der Titration merklich ab ($[D]_\beta < [D]_a$), so wird der Quotient kleiner als 0,42, der Verlauf der Titriekurve also steiler als normal. Unter Benutzung der aus den Abb. 3—6 für 0,20 (α) und 0,60 cm³ (β) Laugenzusatz interpolierten Wasserstoffionenkonzentrationen wurden die Werte für den Ausdruck

$$\frac{[H^+]_\beta [BD_n^-]_\beta}{[H^+]_a [BD_n^-]_a}$$

ermittelt¹⁾.

Die gewonnenen Ergebnisse sind für die Aktivierung der Borsäure mit Mannit, Fruktose, Mesoerythrit und Glyzerin in den Tabellen 1—4, Spalte 5 zusammengestellt. Man erkennt, daß die Quotienten mit wachsendem D wie erwartet dem Grenzwert 0,42 zustreben und daß sie bei kleinen Diolkonzentrationen wesentlich niedriger sind²⁾. Der ungewöhnlich steile Verlauf der Neutralisations-

Tabelle 1
Quotient $\frac{[H^+]_\beta \cdot [BD_n^-]_\beta}{[H^+]_a \cdot [BD_n^-]_a}$ für Mannit-Borsäure-Gemische

Abb. 3 Kurve Nr.	Millimol D_{Anfang}	$[H^+]_a$	$[H^+]_\beta$	$\frac{[H^+]_\beta [BD_n^-]_\beta}{[H^+]_a [BD_n^-]_a}$	$\frac{K' \cdot HB_\beta \cdot D^n_\beta}{K' \cdot HB_a \cdot D^n_a}$	$n=2$	$n=1$
6	3,295	$9,55 \cdot 10^{-6}$	$2,63 \cdot 10^{-7}$	0,08	0,04	0,30	
7	4,395	$1,51 \cdot 10^{-5}$	$7,08 \cdot 10^{-7}$	0,14	0,12	0,33	
8	6,59	$3,39 \cdot 10^{-5}$	$2,51 \cdot 10^{-6}$	0,22	0,21	0,36	
9	10,99	$7,95 \cdot 10^{-5}$	$7,98 \cdot 10^{-6}$	0,30	0,29	0,39	
10	21,98	$2,82 \cdot 10^{-4}$	$3,63 \cdot 10^{-5}$	0,38	0,36	0,40	

¹⁾ Weil die geringe Veränderung des Flüssigkeitsvolumens durch Zusatz der Maßlösung zu vernachlässigen ist und $[BD_n^-]$ durch die zugefügte Lauge gegeben ist, ergibt sich dabei $\frac{[BD_n^-]_\beta}{[BD_n^-]_a} = \frac{0,60}{0,20} = 3,00$.

²⁾ Daß man bei der Bildung solcher Quotienten zuweilen eine sehr niedrige Zahl erhält, hat auch I. M. KOLTHOFF an einem Borsäure-Mannitgemisch (1 : 2) bemerkt. Er erkennt aber nicht, daß daran die kleine Diolkonzentration schuld ist, sondern führt den niedrigen Wert des Quotienten in nicht näher gekennzeichneter Weise auf die Bildung von mehrbasischer Säure H_2B_2D oder H_3B_3D zurück. Vgl. I. M. KOLTHOFF, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 44 (1925), 975, bes. S. 979, wo einige potentiometrische Analysen von J. VAN LIEMPT ausgewertet werden.

Tabelle 2

Quotient $\frac{[H^+]_\beta \cdot [BD_n^-]_\beta}{[H^+]_a \cdot [BD_n^-]_a}$ für Fruktose-Borsäure-Gemische

Abb. 4 Kurve Nr.	Millimol D _{Anfang}	[H ⁺] _a	[H ⁺] _β	$\frac{[H^+]_\beta \cdot [BD_n^-]_\beta}{[H^+]_a \cdot [BD_n^-]_a}$	$\frac{K' \cdot HB_\beta \cdot D^n_\beta}{K' \cdot HB_a \cdot D^n_a}$	
					n = 2	n = 1
6	3,05	$3,31 \cdot 10^{-6}$	$0,10 \cdot 10^{-6}$	0,09	0,03	0,29
8	4,44	$10,0 \cdot 10^{-6}$	$0,501 \cdot 10^{-6}$	0,15	0,12	0,33
10	8,33	$3,47 \cdot 10^{-5}$	$0,302 \cdot 10^{-5}$	0,26	0,25	0,38
11	11,11	$7,08 \cdot 10^{-5}$	$0,692 \cdot 10^{-5}$	0,29	0,29	0,39
12	16,66	$1,62 \cdot 10^{-4}$	$0,170 \cdot 10^{-4}$	0,32	0,34	0,40
13	27,77	$4,47 \cdot 10^{-4}$	$0,562 \cdot 10^{-4}$	0,38	0,37	0,41
14	66,7	$22,4 \cdot 10^{-4}$	$3,02 \cdot 10^{-4}$	0,40	0,40	0,42

Tabelle 3

Quotient $\frac{[H^+]_\beta \cdot [BD_n^-]_\beta}{[H^+]_a \cdot [BD_n^-]_a}$ für Meso-Erythrit-Borsäure-Gemische

Abb. 5 Kurve Nr.	Millimol D _{Anfang}	[H ⁺] _a	[H ⁺] _β	$\frac{[H^+]_\beta \cdot [BD_n^-]_\beta}{[H^+]_a \cdot [BD_n^-]_a}$	$\frac{K' \cdot HB_\beta \cdot D^n_\beta}{K' \cdot HB_a \cdot D^n_a}$	
					n = 2	n = 1
4	4,096	$1,10 \cdot 10^{-7}$	$7,59 \cdot 10^{-9}$	0,21	0,10	0,33
5	6,145	$2,24 \cdot 10^{-7}$	$1,62 \cdot 10^{-8}$	0,22	0,20	0,36
6	8,19	$5,49 \cdot 10^{-7}$	$5,13 \cdot 10^{-8}$	0,28	0,25	0,38
7	16,39	$1,45 \cdot 10^{-6}$	$1,59 \cdot 10^{-7}$	0,33	0,34	0,40

Tabelle 4

Quotient $\frac{[H^+]_\beta \cdot [BD_n^-]_\beta}{[H^+]_a \cdot [BD_n^-]_a}$ für Glyzerin-Borsäure-Gemische

Abb. 6 Kurve Nr.	Millimol D _{Anfang}	[H ⁺] _a	[H ⁺] _β	$\frac{[H^+]_\beta \cdot [BD_n^-]_\beta}{[H^+]_a \cdot [BD_n^-]_a}$	$\frac{K' \cdot HB_\beta \cdot D^n_\beta}{K' \cdot HB_a \cdot D^n_a}$	
					n = 2	n = 1
3	9,75	$6,76 \cdot 10^{-8}$	$6,31 \cdot 10^{-9}$	0,28	0,28	0,38
4	17,68	$1,78 \cdot 10^{-7}$	$1,78 \cdot 10^{-8}$	0,30	0,34	0,40
5	50,4	$1,00 \cdot 10^{-6}$	$1,23 \cdot 10^{-7}$	0,37	0,39	0,41
6	98,0	$2,24 \cdot 10^{-6}$	$2,95 \cdot 10^{-7}$	0,40	0,41	0,42

kurven bei kleinen Diolgehalten (vgl. insbes. Abb. 3 und 4) erklärt sich somit durch die mit steigendem Laugenzusatz abnehmende Konzentration an freiem Diol.

b) Die Anzahl n der durch ein Boratom gebundenen
Moleküle Diol.

Der Beweis für die Richtigkeit der unter a) entwickelten Vorstellungen läßt sich auch quantitativ erbringen. Dabei wird gleichzeitig die Größe von n ermittelt. Setzt man unter Vernachlässigung des Wassers:

$$\frac{[H^+]_\beta [BD_n^-]_\beta}{[H^+]_a [BD_n^-]_a} = \frac{[HBD_n]_\beta}{[HBD_n]_a} = \frac{K' \cdot [HB]_\beta [D]_\beta^n}{K' \cdot [HB]_a [D]_a^n},$$

dann kann man den durch Versuch ermittelten Ausdruck

$$\frac{[H^+]_\beta [BD_n^-]_\beta}{[H^+]_a [BD_n^-]_a}$$

mit dem berechneten Ausdruck

$$\frac{K' \cdot [HB]_\beta [D]_\beta^n}{K' \cdot [HB]_a [D]_a^n}$$

vergleichen. Man gewinnt dadurch zugleich eine Aussage über die Größe von n , da die Rechnung für $n = 1$ und $n = 2$ ausgeführt wird. Vernachlässigt man die geringe Volumenänderung bei der Titration, dann gestaltet sich die Rechnung sehr einfach, weil man in der obigen Formel an Stelle der Konzentrationen die Mengen einsetzen darf. Da in den benutzten Formeln nur die Verhältnisse von Konzentrationen in gleicher Potenz vorkommen, kann man die Quotienten durch Division der Mengen erhalten. Die erforderlichen Größen sind dann wie folgt bekannt: $[H^+]$ wird potentiometrisch gemessen. BD_n^- entspricht den zugefügten Molen Lauge. HB wird gesetzt $= HB_{\text{Anfang}} - BD_n^-$. Die geringe Konzentration an undissoziierter HBD_n wird gegen HB vernachlässigt (vgl. S. 101). Bei Vernachlässigung von HBD_n ist $D = D_{\text{Anfang}} - nBD_n^-$. Die mit Hilfe dieser Größen berechneten Werte sind in die letzten Spalten der Tabellen 1—4 eingetragen¹⁾. Beim Vergleichen des durch Versuch ermittelten Wertes (Spalte 5) mit den für $n = 1$ und $n = 2$ berechneten Zahlen (Spalte 6—7) erkennt man, daß die Größe der Quotienten in der geschilderten Weise von der jeweiligen Konzentration

¹⁾ Dabei wurden nur solche Versuche ausgewertet, bei denen mindestens so viel Diol vorhanden war, daß die gesamte Borsäure in Didiolborsäure übergehen konnte. Bei den in solchen Lösungen vorliegenden Säuregraden ist auch die Bildung von Borat-Ionen gegen HB zu vernachlässigen.

des freien Polyalkohols abhängt¹⁾ und daß für die maßanalytische Bestimmbarkeit der Borsäure in allen Fällen die Bildung der Didiolborsäure ($n = 2$) ausschlaggebend ist. Die Ergebnisse stehen im Einklang mit der von J. BÖESEKEN, N. VERMAAS und A. TH. KÜCHLIN²⁾ auf anderem Wege gewonnenen Erkenntnis, daß bei der Neutralisation von Borsäure bei Gegenwart von Fruktose, Mannit und α -Mannitan Didiolborsäure abgebunden wird.

Die Monodiolborsäure spielt bei der gewählten Borsäurekonzentration (0,0925 m) nur dann eine merkliche Rolle, wenn die Konzentration des Polyalkohols kleiner ist als etwa 0,2 m. In diesen Fällen zeigen die gefundenen Quotienten eine Abweichung in Richtung auf den für $n = 1$ berechneten Wert. In solchen Gemischen ist die Aktivierung der Borsäure für eine Titration auf $p_H \sim 8$ noch nicht ausreichend.

Mit noch borreicheren Säuren wie H_2B_2D oder H_3B_3D ist nicht zu rechnen. Sie könnten wohl nur dann in merklicher Konzentration im Gleichgewicht vorhanden sein, wenn die Konzentration des Polyalkohols kleiner wäre als die der Borsäure. In derartigen Gemischen ist die Aktivierung der Borsäure aber so gering, daß eine Titration auf $p_H \sim 8$ nicht erfolgen kann³⁾.

Zusammenfassend ist hiernach zu sagen, daß für die Bestimmbarkeit der aktivierte Borsäure durch die übliche Titration auf $p_H \sim 8$ sowohl bei Aktivierung mit Mannit oder Fruktose als auch bei Verwendung von Erythrit oder Glyzerin allein die Bildung von Didiolborsäure maßgebend ist.

c) Die Dissoziationskonstanten der Didiolborsäuren

Eine Borsäure-Polyalkohollösung mit hinreichend großer, festgelegter Polyalkoholkonzentration verhält sich bei der Titration wie eine normale Säure mit definierter Dissoziationskonstante (vgl. auch S. 103). Aus den vorliegenden Daten läßt sich die Dissoziationskonstante

$$K = \frac{[H^+][BD_2^-]}{[HBD_2]} \text{ nicht berechnen, weil } [HBD_2] \text{ unbekannt ist.}$$

¹⁾ Unterschiede zwischen den für $n = 2$ berechneten und den gefundenen Werten dürften in erster Linie darauf zurückzuführen sein, daß sich kleine Fehler in der p_H -Messung stark auswirken.

²⁾ J. BÖESEKEN, N. VERMAAS u. A. TH. KÜCHLIN, Recueil Trav. chim. Pays-Bas, **49** (1930), 711.

³⁾ I. M. KOLTHOFF hat die Bildung mehrbasischer Säuren wie H_4B_2D oder H_3B_3D zur Deutung der Titrierbarkeit der mit Mannit oder Fruktose aktivierten Borsäure herangezogen. Vgl. dazu S. 106, Anmerkung 2.

Setzt man an Stelle von $[HBD_2]$ die bis zum Äquivalenzpunkt fehlenden Mole Lauge ein, so wird man wegen der unvollständigen Komplexbildung für K einen Wert erhalten, der kleiner ist, als die wahre Dissoziationskonstante. Bei hinreichend großem $[D]$ ist diese „scheinbare Dissoziationskonstante“ für den ganzen Verlauf der Neutralisationskurve konstant. In den Tabellen 5 und 6 ist diese

Tabelle 5
Scheinbare Dissoziationskonstante der Mannit-Borsäure
Mannitanfangskonzentration = 0,96 molar

cm ³ Lauge	[H ⁺]	$\frac{[BD_n^-]}{[Gesamt-HB] - [BD_n^-]}$	„K _{diss.} “
0,2	$2,82 \cdot 10^{-4}$	0,290	$0,82 \cdot 10^{-4}$
0,3	$1,58 \cdot 10^{-4}$	0,508	0,80
0,4	$9,33 \cdot 10^{-5}$	0,816	0,76
0,5	$5,89 \cdot 10^{-5}$	1,28	0,75
0,6	$3,63 \cdot 10^{-5}$	2,07	0,75
0,7	$1,86 \cdot 10^{-5}$	3,68	0,68
0,8	$7,08 \cdot 10^{-6}$	8,89	0,63

Tabelle 6
Scheinbare Dissoziationskonstante der Fruktose-Borsäure
Fruktoseanfangskonzentration = 2,4 molar

cm ³ Lauge	[H ⁺]	$\frac{[BD_n^-]}{[Gesamt-HB] - [BD_n^-]}$	„K _{diss.} “
0,2	$2,24 \cdot 10^{-3}$	0,290	$6,5 \cdot 10^{-4}$
0,3	$1,35 \cdot 10^{-3}$	0,508	6,9
0,4	$7,94 \cdot 10^{-4}$	0,816	6,5
0,5	$5,01 \cdot 10^{-4}$	1,28	6,4
0,6	$3,02 \cdot 10^{-4}$	2,07	6,3
0,7	$1,70 \cdot 10^{-4}$	3,68	6,3
0,8	$7,08 \cdot 10^{-5}$	8,89	6,3

Rechnung ausgeführt worden. Für Fruktose- und Mannitborsäure ergibt sich, daß die wahre Dissoziationskonstante bestimmt größer ist als 10^{-4} und wahrscheinlich auch größer ist als 10^{-3} . Die von W. D. TREADWELL und L. WEISS¹⁾ bestimmte Dissoziationskonstante der Mannitborsäure von $6,3 - 8,4 \cdot 10^{-6}$ stellt offensichtlich nur die scheinbare Dissoziationskonstante bei kleinerer Mannitkonzentration dar. Die Dissoziationskonstante der Erythrit- und Glyzerinborsäure ist größer als 10^{-7} .

¹⁾ W. D. TREADWELL u. L. WEISS, Helvetica 3 (1920), 433, 440.

d) Analytische Verwendung der Versuchsergebnisse

Aus den Abb. 3—6 erkennt man zunächst, daß bei der üblichen Titration der aktivierte Borsäure auf etwa $p_H = 8,5$ (z. B. Phenolphthalein als Indikator) die erforderliche Mindestkonzentration an Fruktose oder Mannit 0,2 molar, an Erythrit 0,4 molar und an Glyzerin 2 molar sein muß. Das oft zur Aktivierung der Borsäure empfohlene Glyzerin ist also keineswegs sehr vorteilhaft. Von besonderer Bedeutung ist die Feststellung, daß bei Verwendung einer hinreichend großen Menge von Fruktose oder Mannit die Borsäure so weit verstärkt wird, daß Titration auf etwa $p_H = 6$ erfolgen kann. Die Diolkonzentration muß dafür etwa 1,5—2 Mol Polyalkohol/Liter betragen.

Bei der maßanalytischen Bestimmung der Borsäure neben störenden Fremdstoffen wirkt sich diese stärkere Aktivierung der Borsäure sehr vorteilhaft aus, wie schon die folgende Überlegung zeigt:

Neutralisiert man in der bisher üblichen Weise vorhandene freie Mineralsäure oder starke Basen auf etwa $p_H = 5$ (Indikator z. B. Methylrot) und titriert danach die aktivierte Borsäure auf etwa $p_H = 8,5$ (Indikator z. B. Phenolphthalein), dann verursacht der Unterschied der p_H -Werte bei Gegenwart von schwachen Säuren oder hydrolytisch spaltbaren Salzen einen bedeutend zu hohen Befund an Borsäure, weil ein Teil der vorliegenden schwachen oder hydrolytisch abgespaltenen Säure mit erfaßt wird. Es ist leicht einzusehen, daß diese Fehler dann wegfallen, wenn die Neutralisation vor der Aktivierung der Borsäure und die Titration der aktivierte Borsäure bis zur gleichen Säurestufe ($p_H \sim 5,8$, Indikator Bromkresolpurpur) vorgenommen werden. Bei dieser Arbeitsweise stören z. B. Zink-, Cadmium-, Kobalt-, Nickel-, As^{+++} - und Ammoniumverbindungen die Borbestimmung nicht, während sie bei der bisher üblichen Titration auf $p_H \sim 8,5$ zum Teil ganz erhebliche Fehler verursachen. Über diese neue Arbeitsweise bei der maßanalytischen Bestimmung der Borsäure wurde an anderer Stelle bereits ausführlich berichtet¹⁾.

Herrn Prof. Dr. A. SIEVERTS bin ich für wertvolle Ratschläge bei der Zusammenstellung der vorliegenden Arbeit zu besonderem Dank verpflichtet.

¹⁾ H. SCHÄFER und A. SIEVERTS, Z. analyt. Chem. 121 (1941), 170.

Zusammenfassung

1. Potentiometrische Neutralisationskurven der durch verschiedene große Mengen von Mannit, Fruktose, Erythrit oder Glyzerin aktivierte Borsäure wurden aufgenommen. Die verschiedene Neigung der Titriekurven wurde auf die jeweils im Gleichgewicht vorliegende Konzentration des freien Polyalkohols zurückgeführt.
2. Sowohl in alkalifreier als auch in alkalihaltiger Lösung entstehen Didiolborsäuren vom Typ HBD_2 . Für die maßanalytische Bestimmbarkeit der Borsäure ist nur die Bildung der Didiolborsäure maßgebend. Monodiolborsäure HBD und mehrbasische Säuren (H_2B_2D oder H_3B_3D) treten dabei nicht merklich in Erscheinung.
3. Für die Didiolborsäuren der genannten Polyoxyverbindungen wurden Mindestdissoziationskonstanten ermittelt.
4. Die Versuchsergebnisse ermöglichen eine neuartige, in vielen Fällen besonders vorteilhafte Arbeitsweise bei der maßanalytischen Bestimmung der Borsäure.

Jena, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. März 1941.

Umwandlungstemperaturen und Umwandlungswärmnen der Alkalihydrosulfide und -selenide

Von W. TEICHERT

Mit 2 Abbildungen im Text

Vor einiger Zeit ist über die Gitter der Alkalihydrochalkogenide berichtet worden¹⁾. Es zeigte sich dabei, daß — mit Ausnahme der Caesiumverbindungen, die zwischen 0° und 200° in einem hochsymmetrischen Gitter, dem CsCl-Typ, kristallisieren — alle Verbindungen in zwei Formen auftreten, dem NaCl-Typ bei höheren Temperaturen und einem hexagonal-rhomboedrischen Typ bei tieferen Temperaturen, den man sich durch eine Stauchung des NaCl-Gitters in Richtung der Raumdiagonale entstanden denken kann. Die Abweichung der Rhomboederwinkel von 90° war auffälligerweise nicht beim NaSH am größten, sondern beim RbSeH.

Für ein tieferes Verständnis der hier vorliegenden Einflüsse ist es nötig, etwas näheres über die Umwandlungstemperaturen und -wärmnen zu erfahren. Zu diesem Zweck wurden die Wärmeinhalte der Verbindungen zwischen 0° (bzw. Zimmertemperatur) und Temperaturen, die etwa 30° über der Umwandlungstemperatur lagen, gemessen. Für diese Bestimmungen wurde zunächst das Eiskalorimeter benutzt. Es zeigte sich dabei, daß die Bestimmung der Umwandlungstemperaturen und -wärmnen bei den beiden Natriumverbindungen ohne Schwierigkeiten möglich war. Bei den Kalium- und Rubidiumverbindungen dagegen, deren Umwandlungstemperaturen höher liegen als die der Natriumverbindungen, ergaben sich bei dieser Arbeitsweise Schwierigkeiten, indem offensichtlich beim schnellen Abkühlen von Temperaturen oberhalb des Umwandlungspunktes auf 0° die Rückumwandlung nicht oder nur teilweise stattfand, so daß man die Umwandlungerscheinungen auf diese Art nicht erfassen konnte. Es wurde deshalb für die Kalium- und Rubidiumverbindungen eine andere Versuchsanordnung gewählt, bei der die auf verschiedene

¹⁾ W. TEICHERT u. W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. 243 (1939), 86.

Temperaturen erwärmte Probe nicht auf 0° abgekühlt wurde, sondern in ein auf etwa 80° gehaltenes Glycerinbad fiel. Auf diese Weise ließ sich die Umwandlungsverzögerung ohne Schwierigkeit vermeiden.

I. Experimentelles

Über die Handhabung des Eiskalorimeters ist nichts besonderes zu berichten. Die Probe wurde in dünnwandigen Quarzampullen an einem dünnen Zwirnsfaden in einem elektrischen Heizofen aufgehängt, der sich senkrecht über dem inneren Rohr des Eiskalimeters befand. In diesem Ofen, der zunächst zur Vermeidung von Luftströmungen und damit verbundener ungleichmäßiger Erwärmung der Probe an beiden Seiten mit einem Stopfen verschlossen war, wurde die Probe vorerhitzt, wobei die Temperatur im Ofen mit einem geeichten Quecksilberthermometer gemessen wurde. Nachdem die Temperatur, die auf $0,1^\circ$ abgelesen wurde, etwa während 15 bis 20 Minuten konstant geblieben war, entfernte man rasch den unteren Stopfen und ließ die Probe in das Kalorimeterrohr fallen, das zur Erzielung eines gleichmäßigen Wärmeübergangs mit einer geeigneten Übertragungsflüssigkeit gefüllt war; bei Temperaturen unter 100° wurde Äthylalkohol benutzt, über 100° Toluol.

Um zu gewährleisten, daß die Bestimmungen fehlerfrei waren, wurde der Wärmeinhalt eines massiven Stückes Quarzglas, welches ähnliche Gestalt wie die verwendeten Ampullen hatte, bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse zeigt Tabelle 2. Die Werte stimmen mit den von W. FISCHER¹⁾ ermittelten befriedigend überein.

Tabelle 1
Eiskalorimeter

$t^\circ\text{C}$	g Quarz	mg Hg	c_p Quarz, cal/g	
			gef.	ber.
148,0	3,6584	1604,7	0,1913	0,1912
105,8	3,6584	1110,4	0,1852	0,1853 ₅

Das Hochtemperaturkalorimeter²⁾, welches für die Kalium- und Rubidiumverbindungen verwendet wurde, zeigt Abb. 1. Es besteht aus zwei ineinander stehenden, vernickelten Messingbechern, von denen der innere (A) mit etwa 150 cm^2 Glycerin gefüllt war.

¹⁾ W. FISCHER, Z. anorg. allg. Chem. **200** (1931), 332.

²⁾ Bei dem Bau dieses Kalorimeters lehnten wir uns an das von W. BILTZ, G. ROHLEFFS u. H. U. v. VOGEL, Z. anorg. allg. Chem. **220** (1934), 113, gegebene Kalorimeter an.

Die beiden Becher stehen in einer Holzfassung und sind von einem doppelwandigen Kupfergefäß umgeben, welches mit Paraffinöl gefüllt ist. Das Ölbad wurde mit Hilfe einer elektrischen Heizwicklung, welche über die mit Glasrohr isolierten Metallstäbe *B* geführt war, geheizt. Drei Schraubenrührer dienten zur intensiven Bewegung des Paraffinbades. Ein Kontaktthermometer in Verbindung mit einem Relais sorgte dafür, daß die Temperatur im Heizbad auf etwa 80° konstant gehalten wurde. Durch den äußeren Heizmantel führten drei Öffnungen in den inneren Kalorimeterraum. Von diesen diente *C* zur Aufnahme des Beckmannthermometers, durch *D* fiel die zu messende Substanz aus dem Heizofen in das Kalorimeter, durch *E* schließlich war der Stab eines Glasrührers geführt, durch den der Inhalt von *A* von Hand gerührt werden konnte.

Das Erhitzen der Substanz erfolgte hier ähnlich wie beim Eiskalorimeter in einem elektrischen Ofen, nur war der Ofen über dem Kalorimeter schwenkbar angebracht; er wurde nur zum Einbringen der Substanz über das Kalorimeter geschwenkt, befand sich aber sonst in einiger Entfernung vom Beckmannthermometer.

Zur Eichung des Kalorimeters benutzte man Quarzglas, dessen spezifische Wärme von W. FISCHER¹⁾ auch für höhere Temperaturen genau bestimmt worden ist. Tabelle 2 zeigt eine Reihe von Eichmessungen mit gleich großer Glycerinfüllung. Die Eichung war auf etwa 1% genau durchführbar, eine Genauigkeit, die für diesen Zweck ausreichte.

Tabelle 2
Eichung des Hochtemperaturkalorimeters

t_1 °C (Quarz)	t_2 °C (Glyc.)	Gew. Quarz g	Wärmeeinh. Quarz Q_{t_1} cal	Wärmeeinh. Quarz Q_{t_2} cal	ΔQ cal	Δt Glyc.	Wärme- wert cal/°
146,0	78,0	3,8130	106,3	53,9	52,4	0,471	111,3
147,0	78,8	3,8130	106,7	54,3	52,4	0,469	111,7

¹⁾ W. FISCHER, Z. anorg. allg. Chem. 200 (1931), 332.

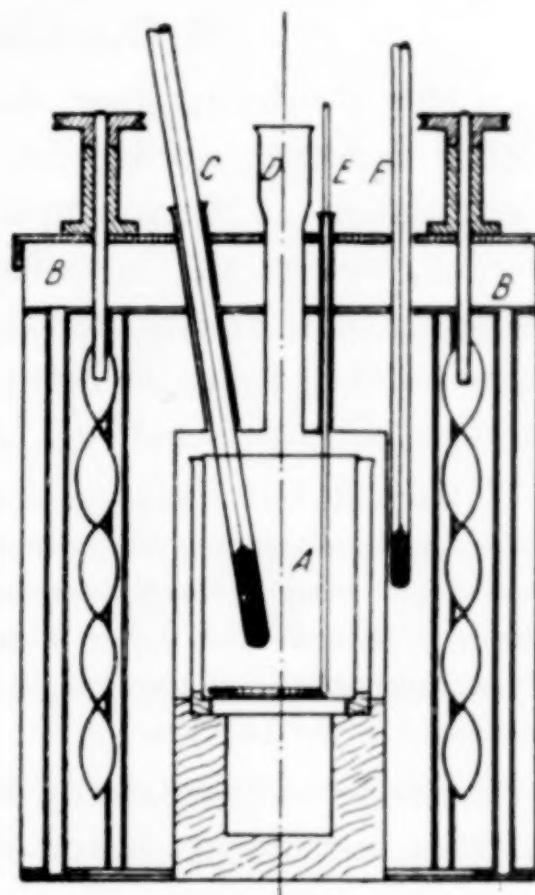


Abb. 1
Hochtemperaturkalorimeter

Bei den Messungen selbst war zu beachten, daß durch jedes Wiederherausnehmen der Ampulle aus dem Glycerinbad eine kleine Menge Glycerin an dem Röhrchen haften blieb, daß also der Wärmewert von Messung zu Messung um ein geringes abnahm. Um hierfür bei den Messungen eine Korrektur in Rechnung setzen zu können, wurde am Anfang und am Ende einer jeden Meßreihe eine Neueichung des Kalorimeters durchgeführt. Die dabei gefundene geringe Abnahme der Wärmekapazität des Kalorimeters wurde dann bei der Auswertung der Messungen unter der Annahme verteilt, daß bei jedem Herausnehmen der Quarzampulle gleichviel Glycerin entnommen wurde.

II. Durchführung der Messungen

Die Proben, über deren Darstellung und Reinheitsprüfung früher berichtet worden ist, waren unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in Quarzampullen unter Hochvakuum eingeschmolzen worden, welche an einem Ende mit einem kleinen Hükchen zur Festigung des Fadens versehen waren. Das Gewicht an Quarzglas einer solchen Ampulle betrug ungefähr 1 g, die Füllung an Substanz bewegte sich zwischen 0,7 und 1,5 g.

Beim RbSeH stand nur wenig Substanz zur Verfügung; auch war hier beim Zusammelzen der Ampulle bei einem kleinen Teil der Probe ein Schmelzen und damit eine geringe Zersetzung nicht zu vermeiden. Die Messungen an dieser Substanz sind daher weniger zuverlässig und dienen in bezug auf die Umwandlungswärme nur zur Orientierung. Die Umwandlungstemperatur wird hierdurch nicht berührt.

Bei der Auswertung des bei einer Messung gefundenen Wärmeeffektes war demnach von der Gesamtwärme der Wärmeinhalt des Quarzes abzuziehen. Zwei Beispiele für die Art der Berechnung gibt Tabelle 3.

Tabelle 3
Beispiele für die Auswertung

NaSH		0,7337 g Substanz		0,7442 g Quarz	
Eiskalorimeter					
t_1 °C	mg Hg	Q_{gesamt} cal	Q_{Quarz} cal	Q_{Substanz} cal	$\bar{C}_p \cdot (t_1 - t_0)$ kcal/Mol
85,0	544,6	35,17	11,54	23,63	1,806
KSH		0,6984 g Substanz		1,0205 g Quarz	
Hochtemperaturkalorimeter					
t_1	t_2	Δt Gley.	Q_{gesamt} cal	Q_{Quarz}	Q_{Substanz}
207,3	79,4	0,556	58,38	28,20	30,18
					3,240

Die Meßergebnisse sind in Abb. 2 und den Tabellen 4 bis 9 zusammengestellt. Als Endtemperatur t_2 wurde in den Tabellen für das Eiskalorimeter 0° , für das Hochtemperaturkalorimeter die jeweiligen zwischen 78 und 80° liegenden t_2 -Werte eingesetzt. In

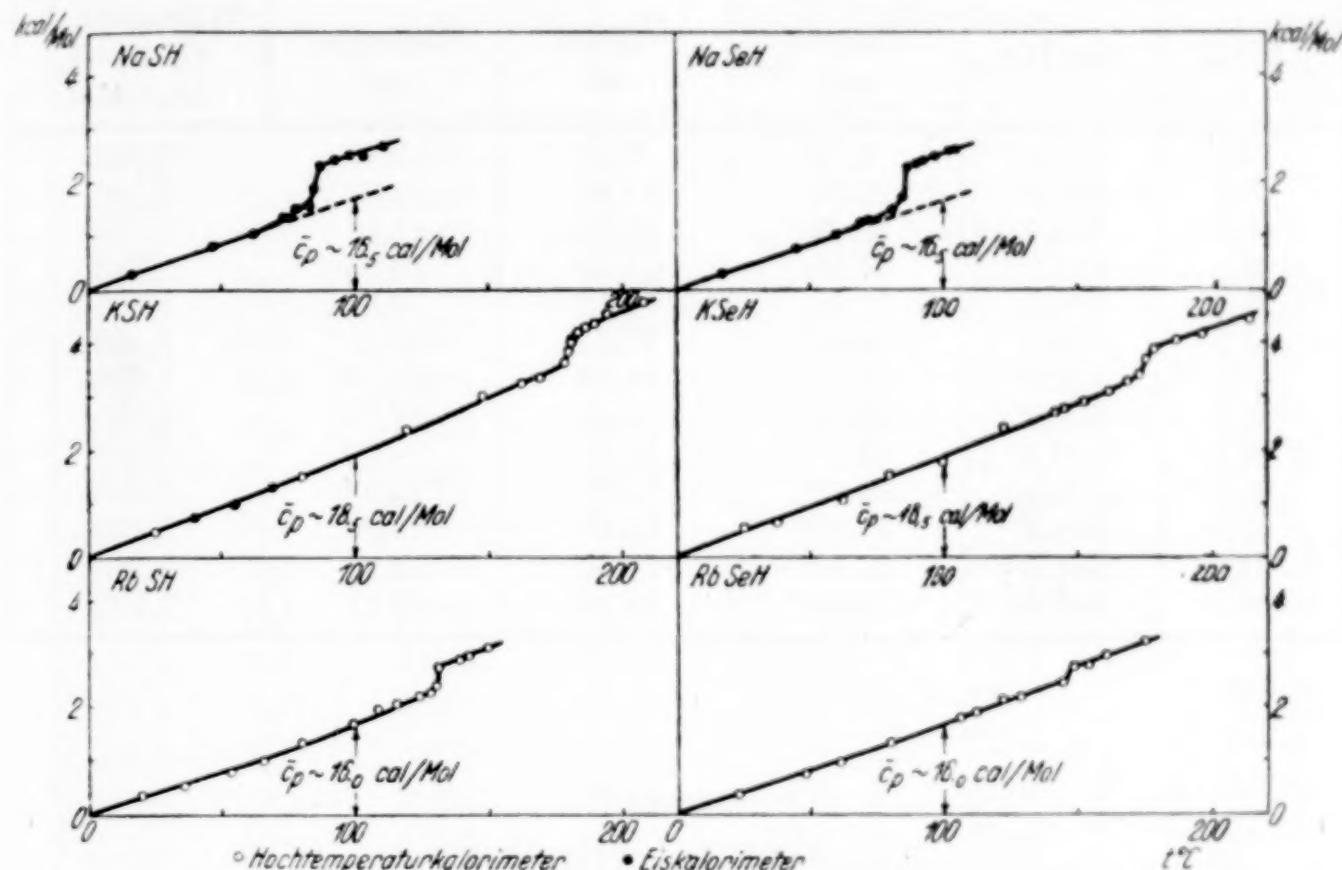


Abb. 2. Wärmeinhalte/Mol

Abb. 2 dagegen sind die Wärmeinhalte/Mol des bequemen Vergleichs wegen stets von 0° an aufgetragen, wobei bei den Messungen mit dem Hochtemperaturkalorimeter nur eine geringe Extrapolation erforderlich war.

Tabelle 4
Natriumhydrosulfid NaSH
Wärmeinhalt/Mol; Eiskalorimeter

t_1 °C	mg Hg	Q_{gesamt} cal	Q_{Quarz} cal	Q_{Substanz} cal	Wärmeinhalt $\bar{C}_p \cdot (t_1 - t_0)$ kcal/Mol
17,0	85,6	5,53	2,54	3,09	0,236
47,1	389,9	25,17	17,11	8,06	0,783
62,6	533,5	33,67	23,04	10,63	1,034
78,5	463,6	29,94	10,60	19,34	1,478
73,6	421,3	27,20	9,90	17,30	1,322
82,5	484,9	31,31	11,18	20,13	1,538
85,0	544,6	35,17	11,54	23,63	1,806
87,9	647,5	41,80	11,96	29,84	2,281
92,5	679,2	43,85	12,63	31,22	2,386
98,0	706,7	45,62	13,44	32,18	2,459
103,8	725,3	46,83	14,29	32,54	2,486
111,0	775,4	50,06	15,44	34,62	2,646

Tabelle 5
Natriumhydroselenid NaSeH
Wärmeinhalt/Mol; (Eiskalorimeter)

t_1 °C	mg Hg	Q_{gesamt} cal	Q_{Quarz} cal	Q_{Substanz} cal	Wärmeinhalt $\bar{C}_p \cdot (t_1 - t_0)$ kcal/Mol
17,5	151,5	9,78	5,61	4,17	0,280
45,5	401,9	25,95	14,92	11,03	0,740
60,0	504,1	35,69	20,08	15,61	1,048
69,5	647,5	41,80	23,22	18,58	1,248
71,4	340,0	21,95	12,12	9,83	1,265
81,2	759,8	49,06	27,21	21,85	1,468
85,0	430,0	27,76	14,58	13,18	1,696
87,0	503,0	32,48	14,95	17,53	2,255
89,8	520,3	33,59	15,50	18,09	2,328
92,0	539,0	34,80	15,87	18,93	2,436
95,9	554,4	35,80	16,60	19,20	2,470
101,5	581,6	37,55	17,63	19,92	2,563
104,0	592,3	38,23	18,10	20,13	2,590

Tabelle 6
Kaliumhydrosulfid KSH
Wärmeinhalt/Mol; (Hochtemperaturkalorimeter)

t_1	t_2	Δt Glyc.	Q_{gesamt} cal	Q_{Quarz} cal	Q_{Substanz} cal	Wärmeinhalt $\bar{C}_p \cdot (t_1 - t_2)$ kcal/Mol
24,8	79,8	-0,340	-34,58	19,28	-15,30	-1,032
119,0	79,8	+0,263	+27,01	14,57	+12,44	+0,839
148,3	80,1	0,470	47,94	25,78	22,16	1,494
162,0	79,3	0,568	57,54	31,46	26,08	1,759
169,5	79,3	0,609	61,51	34,49	27,02	1,822
178,0	79,5	0,411	43,16	20,89	22,27	2,134
179,5	79,7	0,433	45,12	21,07	24,05	2,350
182,0	78,7	0,440	46,20	22,39	23,81	2,554
183,0	79,0	0,453	47,57	22,56	25,01	2,682
185,1	78,9	0,465	48,83	23,06	25,77	2,763
188,5	78,5	0,485	50,93	24,48	26,45	2,836
194,5	79,8	0,507	53,24	25,09	28,15	3,019
207,3	79,4	0,556	58,38	28,20	30,18	3,236

(Eiskalorimeter)

t_1 °C	mg Hg	Q_{gesamt} cal	Q_{Quarz} cal	Q_{Substanz} cal	Wärmeinhalt $\bar{C}_p \cdot (t_1 - t_0)$ kcal/Mol
40,0	341,5	22,05	11,05	11,00	0,735
55,0	461,0	30,18	15,38	14,80	0,989
69,5	591,5	38,20	19,49	18,71	1,250

Tabelle 7
Kaliumhydroselemit KSeH
Wärmeinhalt/Mol; (Hochtemperaturkalorimeter)

t_1	t_2	Δt Glyc.	Q_{gesamt} cal	Q_{Quarz} cal	Q_{Substanz} cal	Wärmeinhalt $\bar{C}_p \cdot (t_1 - t_2)$ kcal/Mol
25,5	79,0	-0,299	-31,40	15,19	-16,21	-0,993
38,2	79,9	-0,239	-25,14	11,53	-13,61	-0,829
62,6	79,9	-0,106	-11,09	4,87	-6,22	-0,379
99,8	79,7	+0,104	+11,00	5,73	+5,27	+0,321
112,5	78,1	0,257	26,38	12,14	14,69	0,895
141,2	78,9	0,344	38,63	18,55	19,81	1,217
143,5	79,0	0,358	39,81	19,19	20,62	1,256
151,0	78,8	0,401	44,43	21,65	22,78	1,387
161,0	79,2	0,461	50,85	24,80	26,05	1,586
168,0	79,2	0,512	56,01	26,94	29,07	1,770
172,0	78,8	0,533	58,36	28,30	30,06	1,842
174,9	79,0	0,605	65,28	29,20	36,08	2,198
177,5	79,0	0,634	68,79	30,06	38,73	2,359
186,0	79,0	0,689	74,96	32,86	42,10	2,564
195,8	79,4	0,736	79,64	35,98	43,66	2,660
214,0	79,5	0,850	90,69	42,07	48,62	2,962

Tabelle 8
Rubidiumhydro sulfid RbSH
Wärmeinhalt/Mol; (Hochtemperaturkalorimeter)

t_1	t_2	Δt Glyc.	Q_{gesamt} cal	Q_{Quarz} cal	Q_{Substanz} cal	Wärmeinhalt $\bar{C}_p \cdot (t_1 - t_2)$ kcal/Mol
19,0	78,8	-0,207	-20,70	13,34	-7,36	-0,970
34,5	78,8	-0,157	-15,67	10,02	-5,65	-0,745
52,4	78,8	-0,098	-9,79	6,04	-3,75	-0,494
64,5	78,7	-0,055	-5,50	3,28	-2,22	-0,293
99,1	78,8	+0,078	+7,57	4,81	+2,76	+0,364
107,1	78,6	0,119	11,56	6,79	4,77	0,629
114,8	79,0	0,145	14,19	8,57	5,62	0,741
123,3	78,3	0,180	17,54	10,83	6,77	0,884
126,6	78,6	0,193	18,79	11,60	7,19	0,948
128,9	78,7	0,206	20,04	12,15	7,89	1,040
130,5	79,0	0,229	22,46	12,47	9,99	1,317
138,3	78,9	0,269	26,52	14,47	12,05	1,588
140,6	78,5	0,279	27,45	15,09	12,36	1,629
148,5	79,0	0,310	30,60	17,03	13,57	1,789

Tabelle 9
Rubidiumhydroseleinid RbSeH
Wärmeinhalt/Mol; (Hochtemperaturkalorimeter)

t_1	t_2	Δt Glyc.	Q_{gesamt} cal	Q_{Quarz} cal	Q_{Substanz} cal	Wärmeinhalt $\bar{C}_p \cdot (t_1 - t_2)$ kcal/Mol
22,5	78,5	-0,202	-19,57	12,59	-6,98	-0,913
47,8	78,6	-0,114	-11,05	7,07	-3,98	-0,521
60,2	78,7	-0,069	-6,69	4,28	-2,41	-0,315
105,5	78,8	+0,105	+10,17	6,39	+3,78	+0,494
111,3	78,7	0,127	12,31	7,82	4,49	0,587
121,6	78,8	0,170	16,47	10,35	6,12	0,801
128,9	79,0	0,193	18,70	12,07	6,63	0,867
144,2	79,0	0,257	24,90	16,04	8,86	1,159
147,7	79,0	0,289	28,00	16,92	11,08	1,449
154,0	78,9	0,308	29,85	18,57	11,28	1,475
160,4	79,1	0,338	32,75	20,21	12,57	1,640
147,2	79,0	0,398	38,57	23,88	14,69	1,938

III. Ergebnisse

Aus Abb. 2 ist folgendes zu ersehen:

a) Die Umwandlungstemperaturen. Die Abbildungen ergeben ohne weiteres die Umwandlungstemperaturen, die in Tabelle 10 zusammengefaßt sind.

Tabelle 10
Umwandlungstemperaturen t_U in $^{\circ}\text{C}$

NaSH	85 $^{\circ}$	NaSeH	86 $^{\circ}$
KSH	180 $^{\circ}$	KSeH	175 $^{\circ}$
RbSH	130 $^{\circ}$	RbSeH	147 $^{\circ}$

Es zeigt sich, daß die Umwandlungstemperaturen für die Hydro-sulfide und -selenide bei gleichem Kation annähernd gleich sind. Bei einer Variation des Kations steigen sie von der Natrium- zur Kaliumverbindung stark an, um dann zur Rubidiumverbindung wieder etwas abzufallen.

b) Die Umwandlungswärmen lassen sich ebenfalls ohne weiteres aus den Abbildungen entnehmen, sie sind in Tabelle 11 zusammengestellt.

Tabelle 11
Umwandlungswärmen Q_U in kcal/Mol

NaSH	0,7	NaSeH	0,7
KSH	0,5 ₅	KSeH	0,4 ₅
RbSH	0,4	RbSeH	(0,2 ₅)

Die Umwandlungswärmen nehmen von den Natrium- zu den Rubidiumverbindungen ab, wobei die Werte für die Hydroseleneide im allgemeinen etwas niedriger liegen als die für die Hydrosulfide. Da der RbSeH-Wert nach S. 117 nicht ganz sicher ist, wurde er geklammert.

IV. Vergleich mit anderen Daten

Tabelle 12 gibt eine Zusammenstellung des Ganges der Rhomboederwinkel α , der Umwandlungstemperaturen t_U und der Umwandlungswärmen Q_U der untersuchten Verbindungen.

Tabelle 12
Verlauf der verschiedenen Eigenschaften

	α	t_U	Q_U		α	t_U	Q_U
NaSH	96° 21'	85°	0,7	NaSeH	96° 27'	86°	0,7
KSH	97° 09'	180°	0,5 ₅	KSeH	97° 21'	175°	0,4 ₅
RbSH	97° 13'	130°	0,4	RbSeH	98° 07'	147°	(0,2 ₅)

Die Tabelle zeigt deutlich, daß ein übersichtlicher Zusammenhang zur Zeit noch nicht zu erkennen ist:

- Die Abweichung der Rhomboederwinkel α von 90° steigt von der Natrium- zur Rubidiumverbindung und von den Hydrosulfiden zu den -seleniden.
- Die Umwandlungstemperaturen t_U haben bei den Kaliumverbindungen ein Maximum; zwischen Hydrosulfiden und -seleniden besteht kein wesentlicher Unterschied.
- Die Umwandlungswärmen Q_U fallen deutlich von der Natrium- zur Rubidiumverbindung und eine Kleinigkeit von den Hydrosulfiden zu den -seleniden.

Wie man sieht, ist irgendeine Gesetzmäßigkeit zwischen diesen Größen nicht festzustellen. Auch der Vergleich mit den Alkali-hydroxyden bringt keine Klarheit; denn nach den Messungen von v. HEVESY¹⁾ findet sich bei den Umwandlungstemperaturen von der Natrium- zur Rubidiumverbindung ein Abfall, während die Umwandlungswärmen in dieser Richtung ansteigen.

¹⁾ G. v. HEVESY, Z. physik. Chem. 73 (1910), 672.

Anhang

Der Verlauf des Wärmeinhalts unterhalb der Umwandlungstemperatur

Nach dem Vorstehenden bieten die Hydrochalkogenide Fragestellungen, die noch nicht gelöst sind. Auch der Verlauf der spezifischen Wärmen unterhalb der Umwandlungstemperaturen ist keineswegs ohne weiteres zu übersehen.

Wie die Abb. 1, S. 115 zeigt, verlaufen die Wärmeinhaltskurven nur annähernd geradlinig, sie sind meist etwas durchgebogen. Schon dies weist darauf hin, daß die Verhältnisse nicht sehr einfach liegen und daß daher bei der Auswertung der spezifischen Wärmen Vorsicht geboten ist.

Weiterhin findet man, daß die spezifischen Wärmen weder innerhalb der untersuchten Verbindungsreihe konstant sind, noch daß sie mit den theoretischen Erwartungen übereinstimmen. Vergleicht man z. B., wie es in Abb. 1 geschehen ist, die mittleren spezifischen Wärmen zwischen 0 und 100° ¹⁾ miteinander, so erhält man bei den Natrium- und Rubidiumverbindungen Werte zwischen 16 und 17 cal/Mol, bei den Kaliumverbindungen von 18—19 cal/Mol. Es besteht also anscheinend ein Zusammenhang in dem Sinne, daß höhere Umwandlungstemperaturen höheren spezifischen Wärmen entsprechen.

Theoretisch sollte man nach dem KOPP-NEUMANN'schen Gesetz, falls die XH-Gruppe als Ganzes schwingt, eine spezifische Wärme von 12 cal/Mol erwarten. Dazu dürfte noch ein Rotationsanteil (1 cal/Mol) kommen, da nach der Kristallstruktur anzunehmen ist, daß die XH-Gruppen um eine Achse rotieren, die in Richtung der Raumdiagonale liegt. Gegenüber diesen zu erwartenden Wert von etwa 13 cal/Mol sind alle gefundenen spezifischen Wärmen deutlich größer. Es kann dies verschiedene Gründe haben:

- a) Die Schwingungen der XH-Gruppen können schon stark anharmonisch sein.
- b) Es können die XH-Schwingungen bereits teilweise angeregt sein.
- c) Die Umwandlung der Tieftemperaturform in die NaCl-Struktur kann sich schon bei verhältnismäßig weit von dem Umwandlungspunkt entfernten Temperaturen vorbereiten.

Sowohl b) wie c) sind Fragestellungen, die von einem allgemeineren Interesse sind. Für c) spricht, daß nach C. D. WEST²⁾

¹⁾ Bei den Natriumverbindungen zwischen 0 und 60° .

²⁾ C. D. WEST, Z. Kryst. 88 (1934), 97.

beim KSH das Achsenverhältnis c/a der hexagonalen Zelle, das bei Zimmertemperatur 2,005 beträgt, bei 150° auf 2,10 ansteigt und sich somit dem der kubischen Symmetrie entsprechenden c/a -Wert 2,45 bereits etwas annähert. Es wäre wichtig, den Gang der Gitterkonstanten systematisch zu untersuchen. Ferner sind Messungen der spezifischen Wärmen bei tieferen Temperaturen und entsprechende Messungen an den Alkalihydroxyden für die weitere Verfolgung der hier angeschnittenen Fragen von Bedeutung.

Herrn Professor Dr. W. KLEMM danke ich für die Bereitstellung der Institutsmittel, der JUSTUS v. LIEBIG-Gesellschaft für ein Stipendium, durch das mir die Weiterführung der Messungen an den Alkalihydrochalkogeniden ermöglicht wurde.

Zusammenfassung

1. Es wurden die Wärmeinhalte von NaSH, KSH, RbSH, NaSeH, KSeH und RbSeH zwischen 0° bzw. Zimmertemperatur und einer Temperatur, die etwa 30° über dem Umwandlungspunkt liegt, gemessen. Die Messungen wurden zum Teil mit einem Eiskalorimeter, zum Teil mit einem Hochtemperaturkalorimeter durchgeführt.
2. Die Umwandlungstemperaturen steigen von den Na- zu den K-Verbindungen und fallen zu den Rb-Verbindungen wieder ab.
3. Die Umwandlungswärmen fallen von den Na- zu den Rb-Verbindungen deutlich, von den Hydrosulfiden zu den Hydroseleniden etwas ab.
4. Zwischen der Abweichung der Rhomboederwinkel von 90° und den Umwandlungstemperaturen und -wärmen ist ein direkter Zusammenhang nicht zu erkennen.
5. Der Verlauf der spezifischen Wärmen wird erörtert.

Danzig-Langfuhr, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. April 1941.

Niob und Wasserstoff, Niob und Deuterium

Von ADOLF SIEVERTS und HEINZ MORITZ

Mit 4 Abbildungen im Text

Das System Niob-Wasserstoff wurde zuletzt im Jahre 1929 untersucht¹⁾). Damals stand ein mit Natrium aus Niobpentachlorid hergestelltes Produkt zur Verfügung, das nur 94,8% Nb enthielt. Der Rest war vermutlich Sauerstoff. Eine Isobare bei Atmosphärendruck und einige Isothermen wurden gemessen. Da aber der Gehalt der Probe an metallischem Niob unbekannt war, blieb die Frage nach dem Absorptionsvermögen des reinen Niobs für Wasserstoff offen.

Der Firma Siemens & Halske verdanken wir einen 0,3 mm starken Niobdraht, der nach ihrer Angabe zu etwa 98,5% aus Niob besteht; „der Rest ist hauptsächlich Tantal“. Mit diesem Material haben wir das Absorptionsvermögen des Metalls für Wasserstoff zwischen 20° und 900° und bei Drucken bis zu 1 Atmosphäre aufwärts neu bestimmt. Auch die Löslichkeitskurve des Deuteriums wurde bei Atmosphärendruck von 300—900° aufgenommen.

Die Versuche

Die Versuchsanordnung war die übliche. Alle Messungen wurden mit derselben Drahtprobe (0,698 g) durchgeführt, die sich in einem kleinen Kolben aus Quarzglas befand. Die Eichung des Kolbens geschah mit Argon. Eine Abnahme des Absorptionsvermögens wurde während der langen Versuchsreihen nicht beobachtet²⁾. Bei Aufnahme der Isobare wurde der Druck unabhängig vom Barometerstand konstant auf 760 mm Hg gehalten.

Die Isobare für H_2 bei 760 mm

Die in der Tabelle 1 enthaltenen Absorptionswerte wurden in der Reihenfolge beobachtet, die durch die eingeklammerten Zahlen vor

¹⁾ H. HAGEN u. A. SIEVERTS, Z. anorg. allg. Chem. **185** (1929), 225. Daselbst auch die ältere Literatur.

²⁾ Anders verhielt sich das 94,8%ige Niob, Z. anorg. allg. Chem. **185** (1929), 233.

Tabelle 1
Nb-H₂-Isobare, $p = 760$ mm Hg, gemessen an 0,698 g Niob

° C	cm ³ H ₂ absorbiert von 1 g Niob					aus den Isothermen
	I	II	III	IV	V	
900	(1) 4,0*					
800	(2) 6,1	(20) 6,3	(21) 6,0*	(29) 6,0		
700	(3) 9,6	(19) 9,8	(22) 9,8	(30) 9,5		
600	(4) 18,7	(18) 18,3	(23) 18,5	(31) 17,8	(38) 19,0	18,4
600	(5) 18,4*					
550	(6) 29,7					
500	(7) 47,1	(17) 47,3	(24) 48,3	(32) 47,1		
450	(8) 65,6					65,7
400	(9) 76,5	(16) 77,7	(25) 75,9	(33) 76,6	(37) 77,3	
400			(26) 75,4*			
350	(10) 83,5	(15) 83,8				
300	(11) 87,7	(14) 88,2*	(27) 85,6	(34) 87,6	(36) 88,5	88,0
200	(12) 93,3					
20	(13) 104,2		(28) 99,3	(35) 104,7		

den Meßwerten bezeichnet wird. Im Laufe der Versuche wurde der Wasserstoff mehrmals vollständig abgepumpt und durch frisches Gas ersetzt. Der dann folgende Absorptionswert ist in Tabelle 1 jedesmal durch einen Stern hervorgehoben. Nach Messung (13) wurde der gesamte Wasserstoff bei 850° abgepumpt und gemessen, dabei wurden nur 0,3 cm³ Gas weniger gefunden, als während der Versuchsreihe eingenommen war.

Die Einstellungen der Gleichgewichte erfolgten bei höheren Temperaturen bis 600° abwärts fast augenblicklich, bei niederen Wärme-graden langsamer. Bei 300° waren einige Minuten erforderlich, bei 20° einige Stunden. Die Werte bei 20° wurden erreicht, nachdem das Niob vorher langsam in Wasserstoff abgekühlt worden war. Das mit 104 cm³ H₂ auf 1 g Metall beladene Niob verlor bei 20° nur sehr langsam Gas an das Vakuum, bei 100° wurde die Gasabgabe merklich schneller, bei 300° und erst recht bei höheren Temperaturen ließ sich der Wasserstoff leicht vollständig abpumpen. Temperaturen um 800° sind dafür praktisch die besten. Da die Werte bis 300° abwärts von der Einstellungsrichtung (Gasaufnahme oder Gasabgabe) unabhängig waren, so sind in Tabelle 2 für jede Temperatur die Mittelwerte der Löslichkeiten gebildet worden¹⁾, ausgedrückt in cm³ H₂ (NTP) auf 1 g Niob und in der Zeile darunter durch das Atomverhältnis H : Nb. Auch für die Zeichnung der Isobare (Abb. 1, S. 126) sind die Mittelwerte benutzt.

¹⁾ Mit Vernachlässigung der Messungen (27) und (28).

Tabelle 2
Nb-H₂, Mittelwerte der 760 mm-Isobare

°C	900	800	700	660	550	500	450	400
ccm H ₂ /1 g Nb . . .	4,0	6,1	9,7	18,5	29,7	47,4	65,6	76,8
Atomverhältnis H : Nb	0,033	0,051	0,080	0,15	0,25	0,39	0,54	0,64

°C	350	300	200	20
ccm H ₂ /1 g Nb . . .	83,6	88,0	(93,3)	(104)
Atomverhältnis H : Nb	0,69	0,73	(0,77)	(0,86)

Wir haben keine besonderen Versuche angestellt zur Entscheidung der Frage, ob der bei 20° 2 mal gefundene Wert von 104 cm³ H₂/ g Nb

(H : Nb = 0,86) einem Gleichgewicht entspricht. G. HÄGG¹⁾ hat für Vanadin und Tantal nachgewiesen, daß beide Metalle bei Raumtemperatur unter bestimmten Bedingungen rund 1 Atom Wasserstoff auf 1 Atom Metall aufnehmen. Vielleicht ließe sich bei geeigneter Arbeitsweise ebenso beim Niob das Atomverhältnis H : Nb = 1 erreichen. Auch einige ältere Arbeiten²⁾ sprechen dafür. Auf der in Abb. 1 gezeichneten Isobare ist das zum Ausdruck gebracht, indem für 20° der Wert 120 cm³ H₂ (H : Nb = 1) mit eingezeichnet und durch eine punktierte Linie an die Kurve angeschlossen ist.

Die Löslichkeit des Wasserstoffs in Niob nimmt mit steigender Temperatur rasch ab. Der steilste Abfall liegt zwischen 400° und 600°. Auch in diesem Temperaturgebiet waren die Werte von der Einstellungsrichtung unabhängig, zeigten also keine Hysterese.

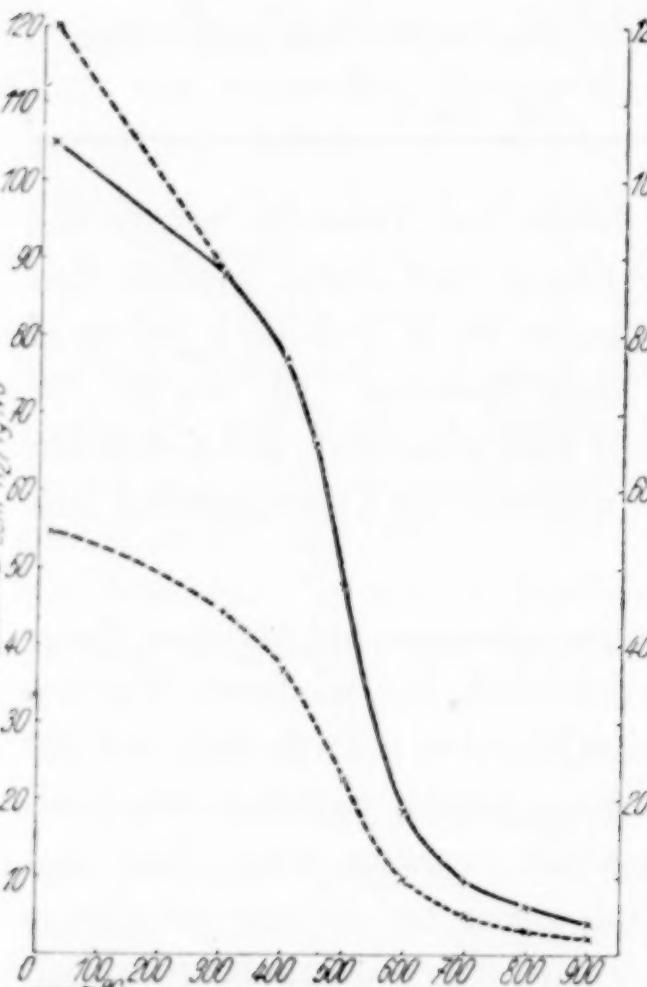


Abb. 1. Niob-Wasserstoff
Isobare für 760 mm Hg

der Temperatur rasch ab. Der steilste Abfall liegt zwischen 400° und 600°. Auch in diesem Temperaturgebiet waren die Werte von der Einstellungsrichtung unabhängig, zeigten also keine Hysterese.

¹⁾ G. HÄGG, Z. physik. Chem. Abt. B **11** (1931), 433, besonders S. 444 und 446; vgl. auch Z. physik. Chem. Abt. B **12** (1931), 33. Vgl. hierzu G. BRAUER, Naturwiss. **28** (1940), 30.

²⁾ Vgl. die Angaben über frühere Untersuchungen des Systems Nb-H bei H. HAGEN u. A. SIEVERTS, Z. anorg. allg. Chem. **185** (1929), 225. Bei den späteren Messungen der Isothermen hatte sich das Absorptionsvermögen der Probe noch verringert.

Die früher aufgenommene Isobare

Die früher von HAGEN und SIEVERTS mit dem 94,8%igen Niob gemessene Isobare ist in die Abb. 1 mit eingetragen. Es ergibt sich, daß das unreinere Metall bei allen Temperaturen rund halb so viel H₂ aufgenommen hatte wie die reine Probe (das Verhältnis der Absorptionswerte beider Niobproben bei gleichen Temperaturen schwankt zwischen 1,84 und 2,08 und liegt im Mittel bei 1,94). Die alte Probe hatte sich also wie ein Produkt mit 50% metallischem Niob verhalten. Der Rest von 44,8% Niob muß gebunden oder aus irgendeinem anderen Grunde inaktiv gewesen sein. Rechnet man die Verunreinigung von 5,2% als Sauerstoff¹), so würde man mit 44,8% Nb zu einem Oxyd Nb₃O₂ gelangen, während dem niedrigsten Oxyd im System Niob-Sauerstoff die Formel NbO zukommt²).

Isothermen im System Nb – H

Isothermen bei 300°, 450° und 600° wurden bei Drucken bis zu einer Atmosphäre aufgenommen. Die bei 760 mm gemessenen Werte fallen auf die Isobare (vgl.

Tabelle 1, letzte Spalte). Sämtliche Messungen sind in Abb. 2 und 3 graphisch wiedergegeben: als Ordinaten die Drucke p , als Abszissen die von 1 g Nb absorbierten cm³ H₂. Für die 450°- und 600°-Kurve sind außerdem die Quadratwurzeln aus p gegen die Absorptionswerte aufgetragen. Wenn die gelöste Menge, wie es bei vielen Metallgaslösungen der Fall ist, der Quadratwurzel aus p proportional wäre, sollten die \sqrt{p} -Werte auf einer durch

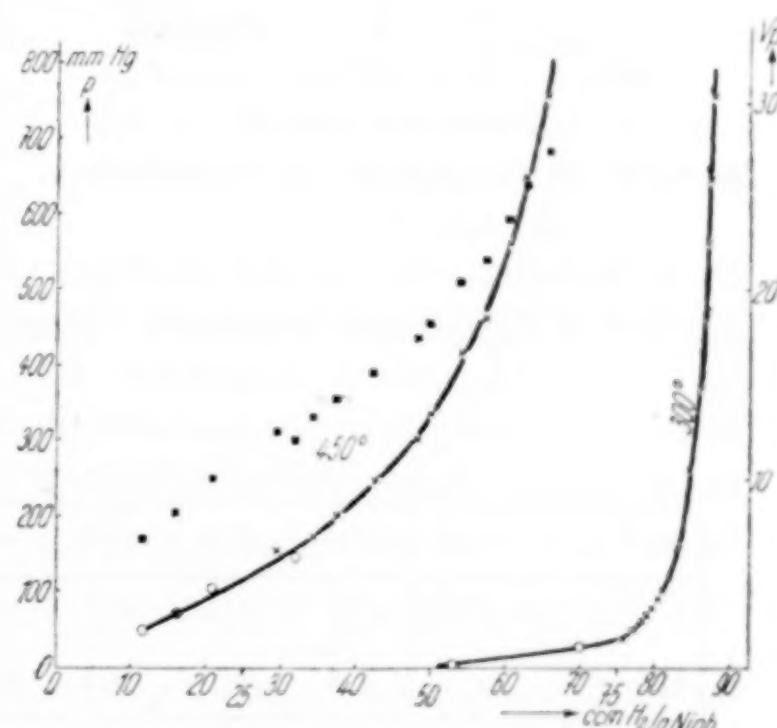


Abb. 2. Niob-Wasserstoff
Isothermen 300° und 450°
■ = \sqrt{p} × Gasabgabe ○ Gasaufnahme

¹⁾ So hat G. HÄGG, Z. physik. Chem. Abt. B **11** (1931), 433, um den Gehalt einer 96,8%igen Vanadinprobe an metallischem Vanadin zu ermitteln, die restlichen 3,2% als Sauerstoff angesehen und auf VO umgerechnet. Die Erfahrungen am unreinen Niob zeigen die Unsicherheit solcher Rechnungen.

²⁾ G. BRAUER, Naturwiss. **28** (1940), 30.

den Nullpunkt gehenden Geraden liegen. Die Beziehung¹⁾ trifft weder für 300° noch für 450° zu, auch für 600° gilt sie nur mit grober Annäherung²⁾.

Das System Nb – D

Mit der gleichen Niobprobe (0,698 g) wurde die Isobare für Deuterium unter einem Druck von 760 mm Hg zwischen 900° und 300°

zuerst bei fallenden und dann bei steigenden Temperaturen gemessen (vgl. Tabelle 3). Die Einstellungen erfolgten mit D₂ von 500° abwärts viel langsamer als beim Wasserstoff, bei 200° war die Endeinstellung nach 1½ Tagen noch nicht erreicht.

Die Zusammenstellung der mittleren Absorptionswerte von H₂ und D₂ in Tabelle 3 zeigt, daß die Löslichkeiten beider Gase innerhalb der Fehlergrenzen gleich sind. Vergleichende Versuche über die Löslichkeiten von H₂ und

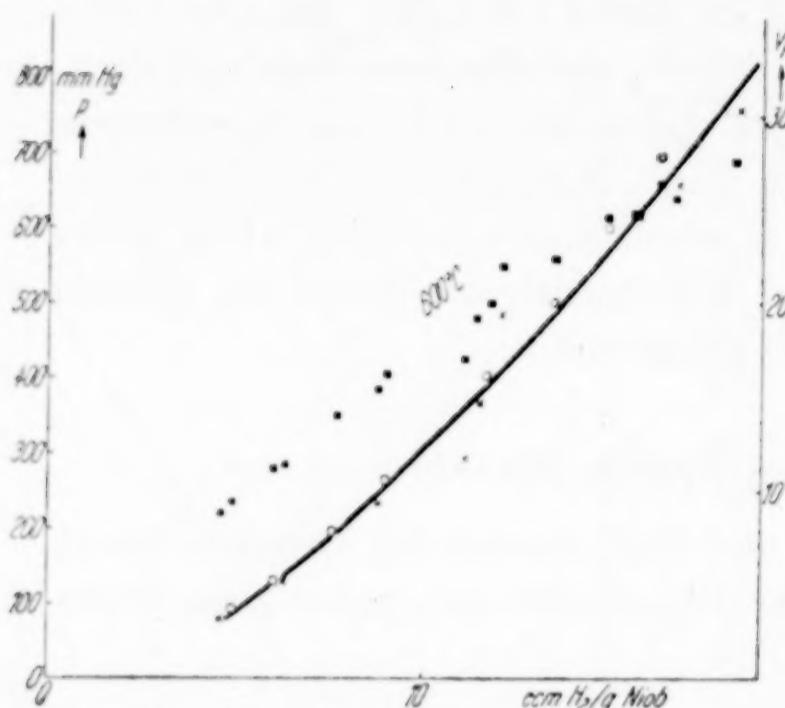


Abb. 3. Niob-Wasserstoff Isotherme 600° C

■ = \sqrt{p} × Gasabgabe ○ Gasaufnahme

D₂ in Metallen, die reichlich Wasserstoff aufnehmen, sind bisher nur am Pd-H ausgeführt worden³⁾. Dort ergaben sich, ganz anders wie

Tabelle 3
Nb-D₂-Isobare, $p = 760$ mm Hg

°C	900	800	700	600	500	400	300	200
I ccm D ₂ /1g Nb	4,0*	5,8	9,1	16,7	45,4	76,3	87,8	(92,1)
II „ „	4,4	6,1	9,4	17,3	45,4	76,3	87,9	←
Mittel D ₂ „	4,2	5,9	9,2	17,0	45,4	76,3	87,9	
„ H ₂ „	4,0	6,1	9,7	18,5	47,4	76,8	88,0	

¹⁾ In der Untersuchung des Metalls mit 94,8% Nb war gefunden worden, daß die Quadratwurzelbeziehung bei 300° und 400° nicht, für 500° annähernd galt. Vgl. H. HAGEN u. A. SIEVERTS, Z. anorg. allg. Chem. 185 (1929), 232.

²⁾ Bei 600° fallen einige Meßwerte auffallend stark heraus, vielleicht infolge verzögter Einstellung zwischen zwei festen Phasen.

³⁾ A. SIEVERTS u. G. ZAPF, Z. physik. Chem. Abt. A 174 (1935), 359; A. SIEVERTS u. W. DANZ, Z. physik. Chem. Abt. B 34 (1936), 158 und B 38 (1937), 46.

beim Niob, sehr beträchtliche Unterschiede zwischen den Löslichkeiten der beiden Isotopen, Unterschiede, die unter bestimmten Bedingungen sogar zu einer Anreicherung von Deuterium aus Gemischen von H_2 und D_2 benutzt werden können.

Vergleich von V-H, Nb-H und Ta-H

In Abb. 4 sind die 3 Isobaren der Wasserstofflöslichkeit für die drei homologen Metalle V, Nb und Ta aufgezeichnet; als Maß dient das Atomverhältnis H : Metall¹⁾. Die Isobaren überschneiden sich zwischen 300° und 1000° nicht: bei allen Temperaturen dieses Gebietes löst Vanadin am wenigsten, Niob am meisten Wasserstoff; Tantal steht in der Mitte.

Nach der Stellung im periodischen System sollte man für die drei Elemente, die alle kubisch raumzentrierte Gitter haben, die Reihenfolge V, Nb, Ta erwarten, ebenso wie in der vierten Gruppe das Absorptionsvermögen für Wasserstoff vom Titan über Zirkonium zum Thorium ansteigt²⁾.

Es ist kaum anzunehmen, daß die Untersuchung chemisch reiner Proben der drei Metalle das Bild wesentlich ändern könnte. Das Vanadin in Form von Pulver und zusammengeschmolzenen Stücken enthielt 1% Verunreinigung, wahrscheinlich Sauerstoff. Ganz reines Vanadin würde vermutlich höhere Werte geben, ohne doch das Tantal zu übertreffen. Niob und Tantal³⁾ lagen als recht reine Metalle vor.

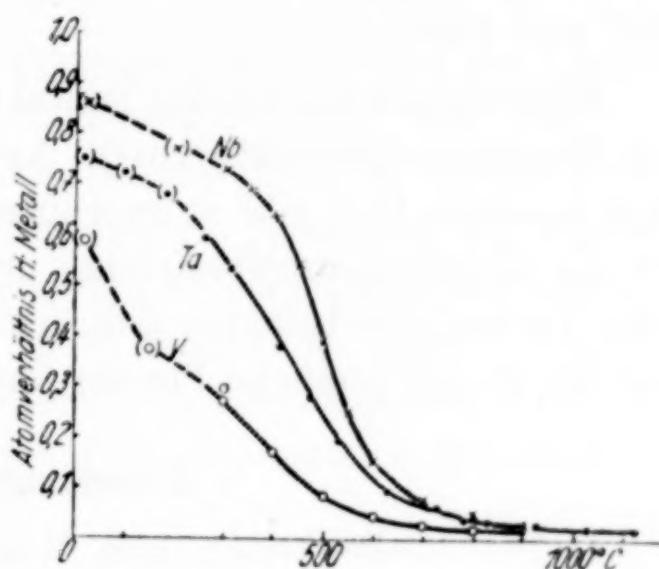


Abb. 4. Vanadin, Tantal, Niob
Isobaren der Wasserstofflöslichkeit
für $p = 760$ mm Hg

¹⁾ Für das Niob dienen die Werte der Tabelle 2 dieser Abhandlung, für das Tantal Tabelle 4 der Abhandlung von A. SIEVERTS u. E. BERGNER, Ber. dtsch. chem. Ges. **44** (1911), 2394, für das Vanadin Tabelle 3b aus der Arbeit von L. KIRSCHFELD u. A. SIEVERTS, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **36** (1930), 123. Zum Tantal vgl. auch A. SIEVERTS u. H. BRÜNING, Z. physik. Chem. Abt. A **174** (1935), 365.

²⁾ A. SIEVERTS, Z. Metallkunde **21** (1929), 37. Leider ist das Wasserstoffabsorptionsvermögen von Hafnium, das als Nachbar des Niobs im periodischen System für den Vergleich besonders wichtig wäre, bisher nicht bekannt.

³⁾ Der von A. SIEVERTS u. H. BRÜNING, Z. physik. Chem. Abt. A **174** (1935), 365 benutzte Tantaldraht enthielt 99,7% Ta.

Nach den bisherigen Erfahrungen an wasserstofflösenden Legierungen rufen geringe Beimengungen, besonders wenn sie metallischer Art sind, nur unbedeutende Änderungen des Absorptionsvermögens hervor.

Die Absorptionswerte unterhalb 300° sind wegen der langsamen Einstellung alle unsicher. Bei 20° wird nach HÄGG das Atomverhältnis H: Metall = 1 von Vanadin und Tantal erreicht (vgl. S. 126).

Nur bei hohen Temperaturen ist die gelöste Menge Wasserstoff der Quadratwurzel aus dem Gasdruck proportional. Die untere Grenze für die Gültigkeit dieser Beziehung liegt bei Vanadin zwischen 300° und 400° , beim Tantal zwischen 400° und 500° , beim Niob zwischen 450° und 600° .

Bisher liegen nur für das Tantal Untersuchungen über die Struktur der Absorptionsprodukte vor¹⁾. Außer der Tantalphase, die Wasserstoff homogen löst, gibt es zwei intermediäre Phasen. Wahrscheinlich gilt die Quadratwurzelbeziehung nur für die Tantalphase. Der ähnliche Verlauf der Isobaren lässt erwarten, daß in den Systemen V-H und Nb-H sich ähnliche Phasen finden werden wie im System Ta-H.

Zusammenfassung

1. Die Löslichkeiten von Wasserstoff und von Deuterium in metallischem Niob wurden bei Atmosphärendruck bis 900° aufwärts gemessen.
2. Mit Wasserstoff wurde bei 300° , 450° und 600° je eine Isotherme bis zum Höchstdruck von einer Atmosphäre aufgenommen.

¹⁾ G. HÄGG, Z. physik. Chem. Abt. B **11** (1931), 433; vgl. besonders S. 446ff. Die von E. PIETSCH u. H. LEHL mit aktivem Wasserstoff hergestellte Tantal-Wasserstoffphase stimmt mit keiner der von G. HÄGG angegebenen überein [Kolloid-Z. **68** (1934), 226].

Jena, Chemisches Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. April 1941.

Die Löslichkeit von Deuterium in festem Nickel

Von A. SIEVERTS und W. DANZ

Vor einiger Zeit wurde über Versuche berichtet, die die Löslichkeit von Deuterium in festem Eisen zwischen 490° und 1450° betrafen¹⁾. Auf S. 34 der in der Anmerkung zitierten Abhandlung¹⁾ findet sich ein Hinweis auf ähnlich verlaufene Messungen am Nickel²⁾. Es war beabsichtigt, die Untersuchung am Nickel bis über den Schmelzpunkt des Metalls auszudehnen, doch mußte die Arbeit vorzeitig abgebrochen werden. Da vorläufig an eine Fortsetzung nicht zu denken ist, seien im folgenden die im Jahre 1937 gewonnenen Ergebnisse in aller Kürze mitgeteilt.

Die Versuche

„Nickelpulver reduziert“ von Kahlbaum wurde im Wasserstoffstrom 4 Stunden auf 1050—1100° erhitzt und dann in Wasserstoff abgekühlt. Nach dieser Vorbehandlung wurde das Metall in einen Kolben aus Pythagorasmasse übergeführt, dessen Hals mit einem gut passenden Stab aus derselben Masse ausgefüllt wurde.

Dann wurde der Kolben mit der Meßbürette verbunden und der Inhalt durch abwechselndes Zulassen und Auspumpen von Wasserstoff bei 1160° von dem Rest des Sauerstoffs befreit. Die Bestimmung des Leervolumens von Absorptionskolben und Zuleitung geschah für alle Versuchstemperaturen mit Stickstoff. Die Herstellung des Deuteriums ist früher³⁾ beschrieben worden. Alle Versuche wurden mit derselben Probe von 49,47 g Nickel ausgeführt. Die Messung der Absorption geschah in der üblichen Weise. Der Kolben befand sich in einem elektrischen Ofen mit Chromnickeldrahtwickelung.

¹⁾ A. SIEVERTS, G. ZAPP u. H. MORITZ, Z. physik. Chem. Abt. A **183** (1938), 19.

²⁾ Die Löslichkeit von Deuterium in festem Palladium und festem Nickel (W. DANZ, Dissertation, Jena 1937).

³⁾ A. SIEVERTS u. W. DANZ, Z. physik. Chem. Abt. B **38** (1937), 46.

Nickel und Wasserstoff

Die Löslichkeit des Wasserstoffs in Nickel ist schon vor längerer Zeit gemessen worden¹⁾. Um aber zuverlässige Grundlagen für die Unterschiede im Verhalten von D_2 und H_2 zu bekommen, haben wir für Temperaturen von 200 — 1120° auch die Wasserstoffabsorptionswerte nochmals bestimmt, und zwar unter ganz den gleichen Versuchsbedingungen, wie sie dann beim Deuterium angewandt wurden.

Die Löslichkeiten beider Gase wurden bei Atmosphärendruck²⁾ und wechselnden Temperaturen gemessen, außerdem wurden bei verschiedenen Versuchstemperaturen Isothermen aufgenommen, in denen der Absorptionswert für Atmosphärendruck zweimal (einmal zu Anfang, einmal zu Ende) eingestellt wurde. Die mit H_2 erhaltenen Ergebnisse ($\text{cm}^3 H_2$ [NTP] auf 100 g Nickel) sind in Tabelle 1 zusammengestellt; in der letzten Zeile stehen die früher gemessenen Werte: sie liegen von 300 — 700° etwas tiefer als die neuen und weichen zwischen 800° und 1100° kaum von ihnen ab.

Tabelle 1
Nickel und Wasserstoff
Löslichkeit bei Atmosphärendruck, ausgedrückt in $\text{cm}^3 H_2$ (NTP) auf 100 g Ni

$^\circ C$	200°	300°	400°	500°	600°	700°	800°	900°	1000°	1120°
aus der Isobare .	1,34	2,51	3,66							
aus den Isothermen			{ 3,48	4,53	5,68	6,77	7,78	8,89	10,39	12,62
			{ 3,51	4,53	5,71	6,71	7,78	9,00	10,45	12,68
alte Werte	(1,67)	2,31	3,10	4,10	5,30	6,50	7,70	9,10	10,50	12,70

Nickel und Deuterium

In Tabelle 2 finden sich in gleicher Weise geordnet die Deuteriumwerte³⁾. In Tabelle 3 endlich sind für jede Temperatur die Mittelwerte für H_2 und D_2 (L_H und L_D) angegeben⁴⁾, darunter für alle Versuchstemperaturen die Differenzen $L_H - L_D$ und die Quotienten $L_D : L_H$.

¹⁾ A. SIEVERTS, Z. physik. Chem. **77** (1911), 591 und A. SIEVERTS, Z. Metallkunde **21** (1929), 37.

²⁾ Die Barometerdrucke schwankten zwischen 738 und 750 mm Hg; eine Umrechnung auf 760 mm konnte unterbleiben, weil sie im höchsten Fall eine Korrektur von 1,4% ergeben hätte, die innerhalb der Fehlergrenzen blieb.

³⁾ Auch hier wurden auf den Isothermen die Werte für Atmosphärendruck zweimal eingestellt, die Einzelmessungen stimmten so genau überein, daß nur eine Zahl in die Zeile 3 der Tabelle 2 aufgenommen wurde.

⁴⁾ Unter Außerachtlassung der alten H_2 -Werte in der letzten Zeile der Tabelle 1.

Tabelle 2
Nickel und Deuterium

Löslichkeit bei Atmosphärendruck, ausgedrückt in $\text{cm}^3 \text{D}_2$ (NTP) auf 100 g Ni

$^{\circ}\text{C}$	200 $^{\circ}$	300 $^{\circ}$	400 $^{\circ}$	500 $^{\circ}$	600 $^{\circ}$	700 $^{\circ}$	800 $^{\circ}$	900 $^{\circ}$	1000 $^{\circ}$	1120 $^{\circ}$
aus der Isobare . .	0,73 {	1,86	2,81	3,72	4,85	5,78	6,91	8,21	9,84	—
aus den Isothermen		1,90			5,02	5,90	7,07	8,39	9,88	11,8 ¹⁾

Tabelle 3
Mittelwerte der Löslichkeiten
(L_{H} und L_{D})

$^{\circ}\text{C}$	200 $^{\circ}$	300 $^{\circ}$	400 $^{\circ}$	500 $^{\circ}$	600 $^{\circ}$	700 $^{\circ}$	800 $^{\circ}$	900 $^{\circ}$	1000 $^{\circ}$	1120 $^{\circ}$
L_{H}	1,34	2,51	3,55	4,53	5,70	6,74	7,78	8,94	10,42	12,65
L_{D}	0,73	1,88	2,81	3,72	4,93	5,84	6,99	8,30	9,86	11,80
$L_{\text{H}} - L_{\text{D}}$	0,61	0,63	0,74	0,81	0,77	0,90	0,79	0,64	0,56	0,85
$L_{\text{D}} : L_{\text{H}}$	0,54	0,75	0,79	0,82	0,87	0,86	0,90	0,93	0,95	0,93

Beim Nickel bewegen sich die Löslichkeitsunterschiede $L_{\text{H}} - L_{\text{D}}$ unregelmäßig zwischen 0,6 und 0,9; die Quotienten $L_{\text{D}} : L_{\text{H}}$ wachsen mit steigender Temperatur. Zwischen 600 $^{\circ}$ und 1000 $^{\circ}$ liegen die Löslichkeiten von D_2 wie beim Eisen rund 10% tiefer als die des Wasserstoffs.

Nickel und Eisen verhalten sich also recht ähnlich, die Unterschiede erscheinen infolge kaum vermeidlicher Meßfehler bei tiefen Temperaturen vielleicht größer als sie sind.

Isothermen

wurden mit Wasserstoff in Abständen von je 100 $^{\circ}$ bei 400—1000 $^{\circ}$ und bei 1120 $^{\circ}$ aufgenommen (Druckbereich 743—236 mm). Alle Messungen bestätigten, daß die gelösten Mengen bei konstanter Temperatur der Quadratwurzel aus dem Druck proportional sind.

Die Gültigkeit der gleichen Beziehung wurde für Nickel und Deuterium durch Messung von sechs Isothermen im Bereich von 600—1120 $^{\circ}$ nachgewiesen. Als Beispiele seien die Zahlen von drei dieser Versuchsreihen mitgeteilt. Die Drucke sind mit p (mm Hg) bezeichnet, die von 49,47 g Ni gelösten $\text{cm}^3 \text{D}_2$ (NTP) mit m .

¹⁾ Nur einmal gemessen.

Tabelle 4
600°

p	750	633	547	420	284
m	2,48	2,17	2,03	1,80	1,47
$V\bar{p}:m$	11,0	11,6	11,5	11,4	11,5

800°

p	750	601	488	370	274
m	3,51	3,06	2,74	2,40	2,20
$V\bar{p}:m$	7,8	8,0	8,1	8,0	7,5

1000°

p	750	593	443	358	262
m	4,89	4,24	3,69	3,34	2,97
$V\bar{p}:m$	5,6	5,7	5,7	5,7	5,5

Zusammenfassung

1. Die Löslichkeit von Deuterium in festem Nickel wurde bei Atmosphärendruck und Temperaturen von 200—1120° gemessen und ähnlich wie früher beim Eisen etwas kleiner gefunden als die des Wasserstoffs. Der Unterschied beträgt bei hohen Temperaturen (600—1100°) wie beim Eisen rund 10%.

2. Die gelöste Menge Deuterium ist bei konstanter Temperatur der Quadratwurzel aus dem Gasdruck proportional.

Wahrscheinlich werden die wenig Wasserstoff lösenden Metalle¹⁾ wie Kobalt, Kupfer, Platin ähnliche Unterschiede in ihrem Verhalten gegen H₂ und D₂ zeigen wie Eisen und Nickel.

¹⁾ Über das Verhalten der viel Wasserstoff aufnehmenden Metalle Palladium und Niob vgl. die vorgehende Abhandlung.

Jena, Chemisches Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. März 1941.

Über höhere Chromfluoride (CrF_4 , CrF_5 und CrO_2F_2)

Von H. von WARTENBERG

Mit 5 Abbildungen im Text

§ 1. MOISSAN erhielt beim Überleiten von F_2 über erwärmtes Cr einen gelblichen Körper unbekannter Zusammensetzung. Dies ist anscheinend die einzige vorliegende Beobachtung, an die sich mehrere widersprechende Vermutungen anknüpfen¹⁾. Die folgende Untersuchung hat ergeben, daß sich bei der Fluorierung von Cr, CrCl_3 und CrF_3 neben gelblich-grünem CrF_3 (das ist die MOISSAN'sche Verbindung), in der Hauptsache mäßig flüchtiges braunes CrF_4 und etwas ziemlich leicht flüchtiges feuerrotes CrF_5 bildet, anscheinend aber kein CrF_6 , das nach Analogie zu MoF_6 und WF_6 als Gas hätte entstehen können. Bei Gegenwart von O_2 entsteht braunrotes, sehr flüchtiges CrO_2F_2 , über welches bisher auch nur Vermutungen, besonders keinerlei Analysen vorliegen. Da alle diese Stoffe bei der großen Bildungsenergie von HF sofort durch H_2O hydrolysiert werden, sind alle bisherigen Versuche bei Gegenwart von H_2SO_4 , HFSO_3 usw. zum Mißerfolg verurteilt. Zur Zerstörung genügt schon die Wasserhaut des „trockenen“ Glases, so daß nur Quarzglas verwendbar ist.

§ 2. Wie früher²⁾ wurde elektrolytisch aus $\text{KH} \cdot 3\text{HF}$ entwickeltes F_2 über die Substanzen in einem elektrisch erhitzen, 2 cm weiten Sinterkorundrohr geleitet. Der früher beschriebene F_2 -Apparat wurde insofern verbessert, als der Abschluß von der Luft nicht mehr durch das zu stark überkriechende Wachs, sondern durch in die Rinne eingestampftes CaF_2 -Pulver erreicht wurde³⁾. Um sicher Eindringen von

¹⁾ O. RUFF, Die Chemie des Fluors (Berlin 1920), S. 115.

²⁾ H. v. WARTENBERG, Z. anorg. allg. Chem. 244 (1940), 337.

³⁾ Bei dieser Gelegenheit sei darauf hingewiesen, daß im Gegensatz zu der Ansicht von H. SCHMITZ und H. S. SCHUMACHER [Z. anorg. allg. Chem. 245 (1940) 222] die F_2 -Herstellung, besonders im technischen Maßstab, aus $\text{KF} \cdot \text{HF}$ völlig zurücktritt vor der aus Polyhydrofluoride wegen der viel niedrigeren Schmelztemperatur. Die Möglichkeit der Anwendung von Ni-anstatt Graphitanoden (wenigstens im Laboratorium) ist ein weiterer Vorteil. Eine O_2 -Verunreinigung ist leicht durch genügend langes Vorelektrolysern, HF durch Ausfrieren und Absorbiieren mit NaF (nicht $\text{KF}!$) zu beseitigen. Unbequem können nur durch Ausfrieren mit flüssigem O_2 zu entfernende C-Fluoride sein, die eben bei Ni-Anoden wegfallen.

O_2 zu vermeiden, wurde die wassergekühlte Kupferkappe auf der Einströmungsseite des Al_2O_3 -Rohres aufgelötet. Das Rohrende wurde wie üblich graphitiert, im $CuCN$ -Bad galvanisch verkupfert und weich aufgelötet. Auf der Abströmungsseite wurden wassergekühlte Kupferkappen mit verschiedenen Öffnungen oder engpassenden Quarzglasröhren mit Apiezonwachs aufgekittet.

§ 3. **CrF₄**. Am besten war die in Abb. 1 gezeichnete Anordnung des Ausströmungsendes. In die Kupferkappe war ein 100 · 8 mm starkes Al_2O_3 -Rohr eingeschoben und gedichtet, das kurz vor dem Ende des elektrischen Ofens hinter dem Al_2O_3 -Schiffchen endete. Über sein

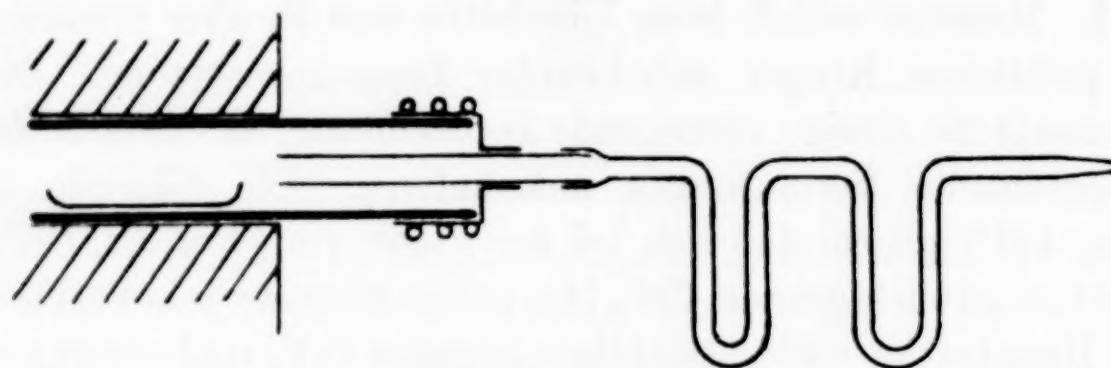
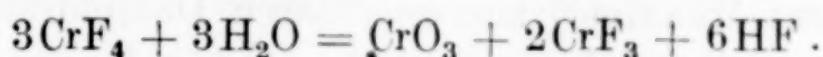


Abb. 1. Apparat zur Herstellung von CrF_4 und CrF_5

anderes Ende war ein mit zwei U-Röhren versehenes Quarzrohr gekittet. Das Schiffchen wurde mit auf $1/2$ mm Korngröße zerstoßenem, elektrolytisch hergestelltem Cr gefüllt und nach Ausspülen des Rohres mit trockener $CO_2 F_2$ mit etwa 3—4 Amp. Elektrolysenstromstärke eingeleitet bei langsam steigender, mit einem Thermoelement gemessener Temperatur.

Von 350° an zeigte sich im Quarzrohr ein wenig eines feuerroten Beschlag, der sich in dem längst nicht völlig absorbierten F_2 -Strom durch leichtes Fächeln mit der Flamme forttreiben ließ. Bei Steigerung der Temperatur bis 500° vermehrte er sich nicht, wohl aber wurde von dem stärker absorbierten F_2 -Strom ein brauner Rauch bis 50 cm weit fortgetragen, der sich im unteren Teil der Röhren absetzte. Eine an die Ausströmungsöffnung gehaltene Bunsenflamme leuchtete hell. Abkühlen der U-Röhren mit fester CO_2 oder flüssiger Luft änderte nur wenig, besonders wurde keine Flüssigkeit in ihnen kondensiert. Nach dem Abkühlen erwies sich das restliche Cr im Schiffchen mit etwas gelbgrünem CrF_3 bedeckt, das Al_2O_3 -Röhrchen dagegen beinahe verstopft durch einen lackartig glänzenden, braunen Wulst. Dieser löste sich schnell aber nicht stürmisch in Wasser zu einer gelbgrünen Flüssigkeit, die Cr^{III} und Cr^{VI} enthielt. Zur Analyse wurde der Cr^{VI} -Gehalt nach Versetzen mit HCl und KJ mit

$\frac{1}{10}$ n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titriert, dann durch Kochen mit NH_4OH in einer Pt-Schale der Gesamt-Cr-Gehalt bestimmt. Das Verhältnis $\frac{\text{Cr}_{\text{ges.}}}{\text{Cr}^{\text{VI}}}$ war 3, der Hydrolysengleichung entsprechend:



$\frac{\text{cm}^3}{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ 10	g Cr^{VI}	g Cr_2O_3	g $\text{Cr}_{\text{ges.}}$	$\frac{\text{Cr}_{\text{ges.}}}{\text{Cr}^{\text{VI}}}$
38,8	0,0675	0,294	0,202	2,98
34,0	0,0588	0,255	0,175	2,98

CrF_4 schlägt sich aus dem Dampf in amorpher, an die „Glaskopf“-minerale Psilomelan usw. erinnernder Form nieder und zeigt bei DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen keine Linien¹⁾. Ein Teil des Dampfes wird wie MoCl_4 als feinster Staub auch bei Gasgeschwindigkeiten von wenigen cm/sec meterweit fortgetragen. In feuchter Luft zerfließt es sofort. Über 150° verdampft es merklich unter Entwicklung eines stahlblauen Dampfes, der ein Bandenspektrum zeigt (Abb. 3, S. 138). Dasselbe wurde in einer evakuierten Quarzküvette in 3 cm dicker Schicht bei 180° aufgenommen²⁾, wobei das Quarzglas noch wenig angegriffen wird.

Das Gas greift SiO_2 langsam an gemäß:



Ein zugeschmolzenes, 5 mm weites Quarzröhrenchen, 24 Stunden auf 160° mit CrF_4 erhitzt, war heiß undurchsichtig blau, die braune Masse

¹⁾ Zum Einfüllen der harten, zähen und sehr luftempfindlichen Masse in die Markröhren wurde folgendes Verfahren benutzt. An die Röhren wurden erst 4 mm, dann 6 mm weite Glasröhrenchen geschmolzen. An die weitere ließ sich ein



Abb. 2

Füllung von Markröhrenchen mit hygrokopischen Substanzen

unten mit einem angesiegelten Bronzesieb verschlossenes 4 mm weites Glasrohr schieben. In dieses kamen grobe Körner der Masse, die dann mit einem 0,2 mm dünneren Spiralbohrer durch Drehen mit der Hand zermahlen wurden. Das Pulver fiel durch das Sieb in das Markröhrenchen.

²⁾ Die photographischen Aufnahmen machte Dr. HELLWEGE vom II. Physikalischen Institut, Göttingen.

wurde schmutzig gelbgrün (CrF_3), und beim Öffnen nach dem Abkühlen wurde der Inhalt explosionsartig herausgeschleudert. Trotz der intensiven Absorption ist der Dampfdruck nur sehr klein. Wegen des Angriffes von Quarz wurde die etwas rohe, aber erprobte Methode von SMITH und MENZIES¹⁾ zur ungefähren Dampfdruckbestimmung benutzt. Einige Zehntelgramm CrF_4 wurden in ein 5 mm weites Quarzrohr eingeschmolzen, dessen eines Ende in einen dünnen Schwanz ausgezogen wurde und in eine 10 cm hohe Schicht bei 150° schmelzende $\text{KNO}_3\text{-LiNO}_3$ in einem meßbar evakuierten Supremaxglasrohr versenkt. An das Quarzrohr war ein kleines Quarzthermometer gebunden, da Natronglas sofort durch Austausch von Li weiß wird²⁾. Die

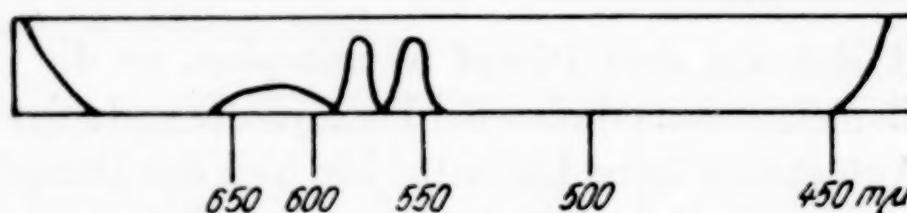


Abb. 3. Absorptionsspektrum von CrF_4 -Dampf
Die schmalen Banden mit den Maximis 580 und 556 m sind intensiv, die flache im Rot bei 630—640 m sehr schwach

Salzschmelze muß erst im Vakuum einer Ölpumpe gut von Wasser befreit werden. Bei einer festgehaltenen Temperatur von 220° begann nun erst bei 3 mm Hg ein regelmäßiger Strom von Gasblasen aus dem Schwanz zu entweichen, so daß dies der Dampfdruck von CrF_4 bei 220° ist.

Dem amorphen Zustand entsprechend, hat CrF_4 keinen definierten Schmelzpunkt. Es wird bei 200° weich und klebt an der Wand. Das spezifische Gewicht ließ sich mit ausgekochtem Paraffinöl nur einigermaßen zu 2,9 bestimmen, da es dasselbe etwas angreift und beim Evakuieren dauernd Gasblasen sich entwickeln. Dagegen wurde CCl_4 anscheinend nicht angegriffen und ergab ein spezifisches Gewicht von 2,89. Das spezifische Gewicht von CrF_3 wird zu 3,78 angegeben. Beim leichten Erwärmen greift CrF_4 Paraffinöl lebhaft an. Beim Erhitzen im H_2 -Strom setzt ziemlich scharf bei 230° eine stürmische Reaktion ein, die einen Teil des CrF_4 als Rauch wegschleudert.

§ 4. **CrF_5 .** Der im Anfang des vorigen Paragraphen erwähnte feuerrote Beschlag war viel flüchtiger als CrF_4 , also vermutlich ein noch höheres Fluorid. Um seine Menge zu vermehren, mußte offenbar bei möglichst niedriger Temperatur fluoriert werden. Es nützt aber nichts, sehr fein verteiltes Cr anzuwenden, wie man es nach der

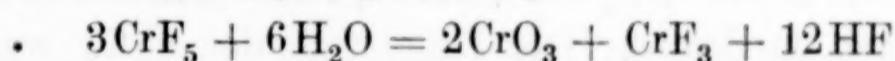
¹⁾ A. SMITH u. A. MENZIES, J. Amer. chem. Soc. **22** (1910), 907.

²⁾ A. GÜNTHERSCHULZE, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **17** (1911), 516.

Methode von GLATZEL¹⁾ durch Reduktion von KClCrCl_3 mit Mg herstellt. Ebenso reagierte Chromcarbid, durch Glühen von Cr_2O_3 mit C im TAMMANN'schen Ofen hergestellt, nicht eher als Cr. Dagegen ließ sich wasserfreies CrCl_3 und CrF_3 (durch Glühen von Cr_2O_3 bei 900° im HF-Strom im Pt-Rohr hergestellt) schon bei 200 — 220° umsetzen. Dabei wurde unmittelbar auf das Al_2O_3 -Rohr ein eng passendes weites Quarzrohr gekittet, an das die U-Röhren von Abb. 1 geschmolzen waren. Das CrCl_3 wandelte sich bei 200° in der Hauptsache in CrF_3 um, etwas hinter dem Schiffchen setzte sich CrF_4 ab und im Quarzrohr erschien der rote, mit einer Flamme leicht fortzutreibende rote Beschlag, aber auch wieder nur wenig. Im mit CO_2 gekühlten U-Rohr sammelte sich flüssiges Cl_2 . Die U-Rohre wurden dann abgeschmolzen, umgedreht und das Cl_2 in einem Schenkel kondensiert. Dann wurde der andere mit feiner Spitze unter verdünnter Sodalösung geöffnet und das flüssige Cl_2 langsam abdestilliert. In der Lösung war keine Spur Cr nachzuweisen, es war also kein gasförmiges höheres Fluorid wie CrF_6 mit kondensiert trotz der möglichen Aktivierung des F_2 mit Cl (RUFF). Der feuerrote Beschlag wurde durch Eintauchen des Quarzrohres in Wasser, Titrieren des Cr^{VI} und Fällung des Gesamtchromes als Cr_2O_3 analysiert.

ccm^3 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	g Cr^{VI}	g Cr_2O_3	g $\text{Cr}_{\text{ges.}}$	$\frac{\text{Cr}_{\text{ges.}}}{\text{Cr}^{\text{VI}}}$
10				
36,8	0,0635	0,140	0,096	1,50
34,8	0,0600	0,130	0,089	1,48

Nach der Hydrolysengleichung:



entspricht also das Verhältnis $\frac{\text{Cr}_{\text{ges.}}}{\text{Cr}^{\text{VI}}}$ dem für CrF_5 geforderten.

Um die kleine Ausbeute zu vermehren, wurde auch versucht, das Gasgemisch CrF_4 — CrF_5 — F_2 durch rasche Abkühlung im Sinne der CrF_5 -Vermehrung zu verschieben, indem an Stelle des Al_2O_3 -Röhrchens in Abb. 1 ein ebenso dickes wassergekühltes Konstantanrohr bis dicht an das Schiffchen geschoben wurde, aber ohne Erfolg. Es entstand schon bei etwa 100° der rote Beschlag, aber wieder nur wenig. Von physikalischen Eigenschaften des CrF_5 lässt sich also außer der Flüchtigkeit unter 100° und der Farbe nichts feststellen. In H_2 erhitzt, wurde der Beschlag bei langsamer Steigerung der Temperatur bis 200° ohne merkliche Grenze braun.

¹⁾ E. GLATZEL, Ber. dtsch. chem. Ges. **23** (1890), 3127.

CrF_6 ist nicht gefunden. Es müßte offenbar dazu eine Reaktion benutzt werden, die schon tief unter 100° seine Entstehung erlaubt, wo dann aber die Reaktionsträgheit zu groß sein dürfte. Die Bildungsneigung der 6-wertigen Stufe ist beim Cr überhaupt weniger groß als bei den folgenden Elementen der Gruppe Mo, W und U, bei denen die Hexafluoride ohne weiteres und ohne niedere Wertigkeitsstufen gebildet werden. Am leichtesten bilden sich von den extremen Wertigkeitsstufen anscheinend die Oxyde, die deshalb lange vor den Fluoriden bekannt waren (z. B. bei Pb, Bi, Mn, Os). Nun ist schon das CrO_3 im Gegensatz zu MoO_3 und WO_3 nicht mehr glühbeständig. Es ist also nicht unwahrscheinlich, daß das CrF_6 ganz instabil ist.

Übrigens wäre nach dem erwähnten Verhältnis von Oxyden und Fluoriden ein dem CrF_4 entsprechendes Oxyd CrO_2 mit 4-wertigem Cr zu erwarten. Dieses ist in der Tat auch (amorph) bekannt, auch in mehreren Hydraten mit etwas variierendem O-Gehalt. Man hat aber dasselbe bisher mit Recht als $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{CrO}_3$ aufgefaßt¹⁾, da 4-wertige Verbindungen des Cr sonst nicht bekannt waren. Nach der nunmehrigen Darstellung des CrF_4 dürfte diese Frage aber erneut diskutierbar sein. Messungen der magnet. Suszeptibilität²⁾ sprechen gleichfalls für 4-wertiges Cr in CrO_2 . CrCl_4 scheint nicht stabil zu sein. CrCl_3 wurde in 4 mm weiten Quarzröhren mit und ohne BiCl_3 als Cl-Überträger bei etwa 3 Atm. Cl_2 -Druck eingeschmolzen und (nur zur Beschleunigung!) auf Temperaturen von 150 — 750° erhitzt. Es blieb unverändert. Erst bei 850° und 1 Atm. fing es an, leicht zu sintern.

§ 5. **CrO_2F_2 .**³⁾ Beim Erwärmen von CrO_3 im F_2 -Strom bei 50 — 100° entwich neben CrF_5 ein braunes, leicht kondensierbares Gas in kümmerlicher Ausbeute. Der Hauptteil des CrO_3 war in eine schwarze Masse verwandelt, die nach dem Auslaugen des überschüssigen CrO_3 schwarze, in wäßriger Suspension seidenglänzende Kriställchen ergab. Diese lösten sich nur in Alkalien, enthielten kein F und gaben beim Erhitzen in H_2 schön grünes Cr_2O_3 , waren also eines der bekannten wasserhaltigen Chromichromate CrO_2 mit variierendem O-Gehalt.

Eine vollkommene Ausbeute gestattet der Umsatz von CrO_2Cl_2 mit F_2 . Der Dampf reagiert schon in der Kälte unter stoßweiser, schwacher Verpuffung, bei mäßigem Erwärmen auf 200° aber ganz

¹⁾ Vgl. die Zusammenstellung von I. KOPPEL in ABEGG's Handb. d. Anorgan. Chemie (Leipzig 1921), IV, 1, 2, S. 287.

²⁾ S. S. BATHNAGAR u. Mitarbeiter. J. chem. Soc. 1939 II, 1436.

³⁾ Zusammenstellung der bisherigen Versuche in ABEGG's Handb. d. Anorgan. Chemie (Leipzig 1921), IV, 1, 2, S. 410.

ruhig und bei hoher CrO_2Cl_2 -Konzentration mit Flamme. Da in der Wärme auch Quarzglas rasch zerfressen wird, wurde der in Abb. 4 gezeichnete Apparat benutzt. In das ausgebauchte Quarzrohr rechts ist von oben ein Al_2O_3 -Rohr mit hineingesteckter Heizspirale mit Bleiglätte-Glycerin eingekittet. Das in das untere Kölbchen durch das lange Steigrohr rechts eindestillierte CrO_2Cl_2 wurde durch ein Glycerinbad auf höchstens 100° erwärmt und der Dampf durch

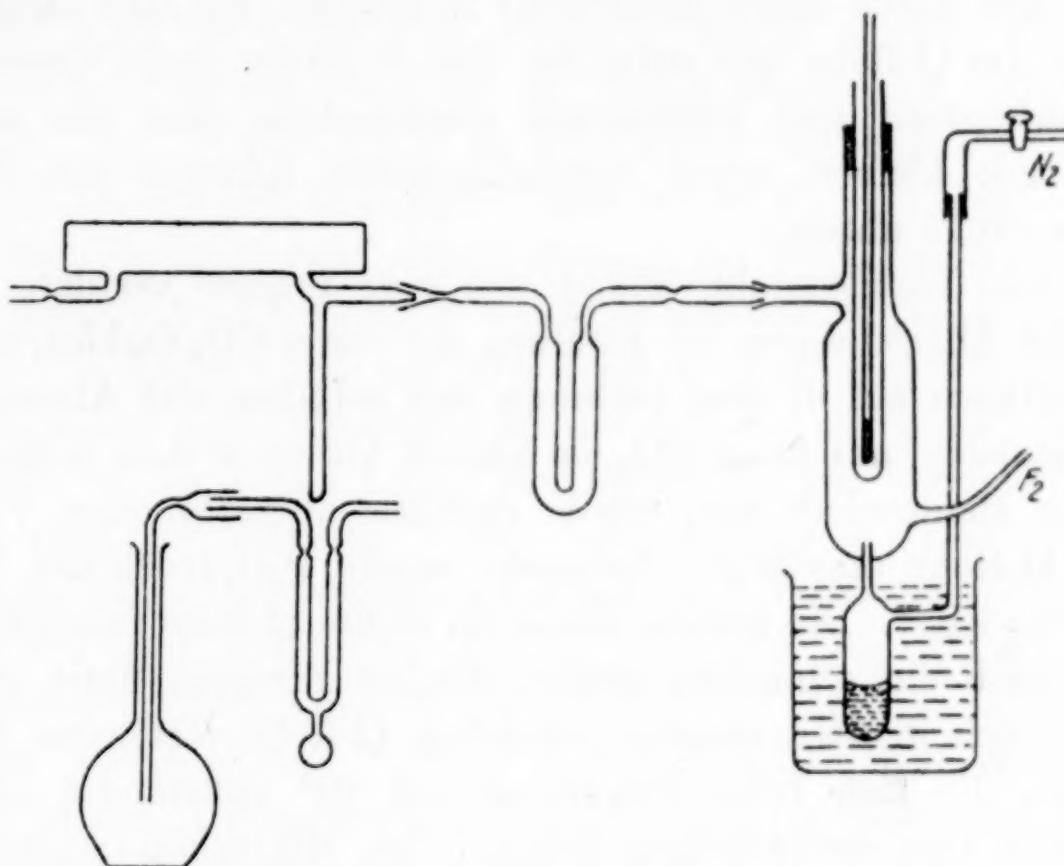


Abb. 4. Herstellung von CrOF_2

F_2 und mit CrOCl_2 gesättigter N_2 werden an einem Heizrohr vorbei über ein Kondensrohr in ein Absorptionsrohr geleitet

trockenen Stickstoff, der durch den auf das Steigrohr mit etwas Apiezonwachs aufgekitteten Hahn eintrat, dem im Überschuß von rechts kommenden F_2 -Strom entgegengeführt. Die Geschwindigkeit des N_2 -Stromes (etwa $50 \text{ cm}^3/\text{min}$) kontrollierte ein Rotamesser. Das F_2 wurde einer mir freundlichst von der I. G. Farbenindustrie A. G., Leverkusen, geliehenen Bombe entnommen, da der kleine O_2 -Gehalt des technischen F_2 hier nichts schadete. Die Geschwindigkeit (etwa 60 bis $70 \text{ cm}^3/\text{min}$) wurde mit einem früher beschriebenen¹⁾ Strömungsmesser gemessen. Das CrO_2Cl_2 wurde nach der bequemen Methode von LAW und PERKIN²⁾ durch Mischen von HCl , CrO_3 und H_2SO_4 bei 0° hergestellt und im Scheidetrichter die untere CrO_2Cl_2 -Schicht in

¹⁾ H. v. WARTENBERG, Z. anorg. allg. Chem. 242 (1939), 410.

²⁾ H. D. LAW u. E. M. PERKIN, J. chem. Soc. [London] 91 (1907), 191.

ein Destillierkölbchen abgelassen, dessen Abzugsrohr kapillar ausgezogen war. Nach Abdestillieren der gewünschten Menge wurde dies Rohr abgeschmolzen und der Rest im Dunkeln aufbewahrt.

Die Abgase konnten durch ein **U**-Rohr mit mindestens 15 mm weiten Schenkeln zur Kondensation mit fester CO_2 geleitet werden. Nach genügender Füllung wurde das Glyzerinbad durch ein Eisbad ersetzt, die mit Apiezonwachs eingekittete Kupferkapillare des F_2 entfernt und durch dieses Ansatzrohr N_2 geleitet, bis alles ausgespült war. An das **U**-Rohr war entweder eine $3 \cdot 20$ cm große Quarzröhre mit Planfenstern mit Kühlansatz geschmolzen oder ein anderes **U**-Rohr mit kleiner, unten angeschmolzener Küvette mit flachen Fenstern (links unten).

In dem Kondensrohr schlug sich eine braune verfilzte Masse nieder, die Abgase waren bei Kühlung mit fester CO_2 farblos, wurden beim Auftauen auf 0° aber rotbraun und erfüllten das Absorptionsrohr. Nachdem mit fester CO_2 ein kleiner Vorrat in dem Kühlansatz desselben kondensiert war, wurde dasselbe abgeschmolzen und ein zweites **U**-Rohr angesetzt. Nunmehr wurde P_2O_5 -trockener N_2 bei 20° durchgeleitet. Die braune Masse im ersten **U**-Rohr entfärbte sich und es blieb ein schmutzig-weißer, filziger Propfen darin zurück, während sich in dem zweiten gekühlten **U**-Rohr rotbraune Nadeln ansetzten, die sich beim Erwärmen auf 20° vollständig zu dem rotbraunen Gas verflüchtigen ließen. Im Mikroskop zeigten sich rechteckige oder rhombische, nach der Längsrichtung auslöschende Tafeln, also rhombischen oder monoklinen Systems. Wurde aber das **U**-Rohr mit den braunen Nadeln abgeschmolzen und die Nadeln nach 24 Stunden durch leichtes Erwärmen verflüchtigt, so hinterblieben schmutzig-weiße Pseudomorphosen nach den roten Nadeln. Bei längerem Aufbewahren verwandelte sich ein großer Teil der roten Nadeln in die weiße Masse. Diese ist einfach ein Polymeres der roten Kristalle, die sich mit der Zeit und besonders in Licht in dieses verwandeln, wie die Analyse zeigt. Die Formel des roten Gases folgt, wie gleich auszuführen, aus seinem Spektrum. Die weiße Masse wurde durch Sammeln in einem Schenkel des **U**-Rohres, Wegsublimieren des roten Bestandteiles durch Kühlen des anderen, Abschneiden des mit der übriggebliebenen weißen Masse gefüllten ersten Schenkels, rasches Verstopfen mit Apiezonwachs und Wägen analysiert. Sie wurde in eine Pt-Schale mit Wasser geworfen, wobei eine klare Lösung resultiert, in der nach Reduktion mit SO_2 , Cr_2O_3 und CaF_2 bestimmt wurden (letzteres nach der vorzüglichen Methode von

mg Substanz	Cr %	F %	
63,7	43,2	30,7	Rückstand
32,0	44,0	29,0	„
24,0	41,6	30,5	{ Photolysen-
15,7	40,8	31,8	produkt

TREADWELL¹⁾ aus stark ammoniakalischer Lösung). CrO_2F_2 enthält 42,5% Cr und 31,3% F.

Läßt man das U-Rohr in schwarzes Papier gehüllt, so daß ein Schenkel mit braunem Gas frei ist, einige Stunden am Nordfenster liegen, so ist ein weißer Staub an der unteren Hälfte dieses Schenkels zu bemerken, der sich in einigen Tagen bis zu $1/10$ mm Dicke anhäuft. In starkem Hg-Licht setzt er sich auch an der Einfallsseite ab. Durch Erhitzen auf etwa 250° wird er wieder in das braune Gas übergeführt. Beim Durchleuchten des Absorptionsrohres setzt sich gleichfalls aus dem Lichtkegel der weiße Staub ab, der sich im Licht einer Hg-Lampe zu dicken, an der Wand hängenbleibenden Flocken vermehrt. Beim Anschmelzen der äußersten Spitze des abgezogenen Ansatzröhrchens mit einer kleinen Knallgasflamme ließ sich feststellen, daß weder Unterdruck noch Überdruck im Rohr herrschte, obgleich ein Umsatz von mehreren Millimol in dem Gasvolumen von recht genau 10 m-Molvolumen stattgefunden hatte. Diese Photolysenprodukte, durch Klopfen in dem Kühlansatz des Absorptionsrohres gesammelt, konnten auch analysiert werden und sind nach den in der Tabelle vermerkten Analysen auch nichts anderes als das Polymerisationsprodukt. Diese Photolyse scheint aber zu einem Gleichgewicht zu führen. Auch nach wochenlangem Liegen, möglichst in der Sonne, blieb nach Verbrauch des Vorrats im Kühlansatz des Absorptionsrohres noch braunes Gas in demselben. Dasselbe ließ sich durch Eintauchen des Kühlansatzes in flüssige Luft in einigen Stunden zu braunen Kristallen sammeln und die Menge nach Abschneiden bestimmen. Aus dem bekannten Volumen des Rohres folgte damit ein „Gleichgewichtsdruck“ des roten Gases von 5 mm. Anscheinend lösen sich im festen Zustande Polymeres und rote Kristalle, denn die Masse hat keinen definierten Schmelzpunkt. Von etwa 25° an bilden sich Tröpfchen und es entsteht schließlich bei etwa 40° eine blutrote Flüssigkeit.

Das feste braunrote CrO_2F_2 ist also instabil und polymerisiert sich in der Wärme (bei der Herstellung) oder im Lichte, hat also einen

¹⁾ W. D. TREADWELL, Tabellen zur quantitativen Analyse (Leipzig und Wien, 1938), S. 146.

größeren Dampfdruck als das weiße. Zu seiner Bestimmung wurden mit einer Präzisionsgasuhr gemessene P_2O_5 -trockene Luftmengen über die auf 0° gehaltene Masse geleitet durch ein eng passendes und aufgekittetes übergeschobenes Glasrohr, das in einen mit etwas Wasser beschickten Meßkolben ragte. Dabei überzog sich trotz sorgfältiger Trocknung das Glasrohr innen mit einer roten Haut, und am Ende bildete sich ein watteähnlicher Bausch von CrO_3 . Die entfernten Glaspartien wurden angeätzt, da die bei der Hydrolyse gebildete HF rascher als CrO_3 diffundiert, was zugleich zeigt, daß sich gleich CrO_3 und HF bildet, nicht erst $HCrO_3F^1)$, wie ja auch die analoge Chlorchromsäure nur in einigen Salzen bekannt ist. Nach Beendigung des Versuchs wurde das Glasrohr ausgespült und in der gelben Flüssigkeit das Cr als Cr_2O_3 bestimmt. Das Gas des Kolbens enthielt deutlich Ozon (Geruch und KJ-Reaktion). Das F sitzt am CrO_2F_2 also so lose, daß es wie freies F_2 mit H_2O O_3 bildet. Eine Reihe von Versuchen mit Luftgeschwindigkeiten von 17—30 cm^3/min ergaben so unabhängig von diesen 24 ± 1 mm Hg Dampfdruck der schwarzroten Modifikation des CrO_2F_2 , während die weiße erst bei 200° anfängt, sich zu verflüchtigen. Der Dampfdruck liegt also nahe dem des $CCl_4^2)$ und $(CH_2Cl)_2^2)$, so daß der Siedepunkt des (wegen partieller Polymerisation nicht herstellbaren) flüssigen CrO_2F_2 auf 80° geschätzt werden kann.

Das braune CrO_2F_2 -Gas kondensiert sich also reversibel über die schwarzrote in eine weiße Modifikation, was durch Licht, besonders ultraviolettes, beschleunigt wird. Eine einfache Polymerisation durch VAN DER WAALS'sche Kräfte liegt nicht vor, da sonst das Polymerisationsprodukt nicht weiß sein könnte, sondern es muß zugleich isomere innere Umlagerung stattfinden, was bei der Neigung des Cr zu Komplexbildungen plausibel erscheint. Diese Modifikation des CrO_2F_2 ist übrigens eine der wenigen farblosen Cr-Verbindungen (nur einige Cr^{II} -Verbindungen sind weiß).

Das braune Gas hat ein Absorptionsspektrum, das HELLWEGE³⁾ im Vergleich mit dem mehrfach bearbeiteten des $CrO_2Cl_2^4)$ mit größerer

¹⁾ Leitet man einen raschen Strom CrO_2F_2 -haltigen Gases in ein trockenes Becherglas, so erstarrt der sich bildende CrO_3 -Nebel, so daß man das Glas auf den Kopf stellen kann. Dieses „Gasgel“ hält sich Stunden und hat ein spez. Gewicht von etwa 0,004.

²⁾ LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH, Hauptwerk, S. 1361 und II. Ergänzungsband, S. 1306.

³⁾ K. H. HELLWEGE, Z. Physik, im Druck.

⁴⁾ R. DE L. KRONIG, A. SCHAAFSMA u. P. K. PEERLKAMP, Z. physik. Chem. Abt. B 22 (1935), 323.

Dispersion aufgenommen und diskutiert hat. Nach dem Schema von Abb. 5 besteht es aus Gruppen von sehr feinen Linien in völliger Analogie zum CrO_2Cl_2 -Spektrum. Die Banden sind gegenüber diesem nach dem blauen Ende verschoben und mehr auseinandergezogen. Die Anordnung ist aber dieselbe, so daß bei der bekannten Formel des CrO_2Cl_2 auch die des CrO_2F_2 gesichert ist. Über das Bandenspektrum lagert sich noch am blauen Ende ein Kontinuum, dessen Absorption offenbar für die Lichtempfindlichkeit verantwortlich ist. Auch das CrO_2Cl_2 ist lichtempfindlich¹⁾. Das Quarzrohr beschlägt sich dabei

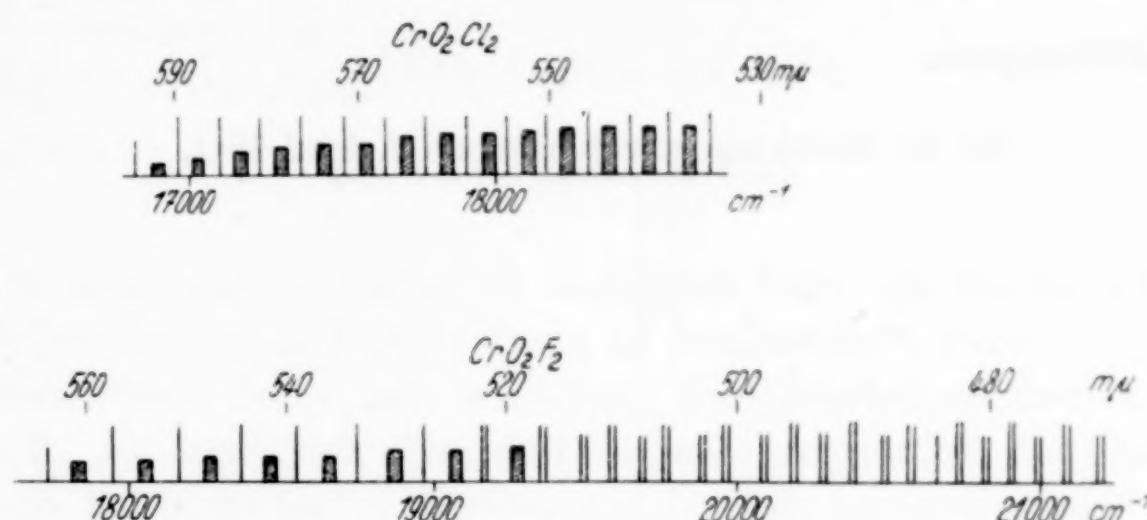


Abb. 5. Schemata der Absorptionsspektren von CrO_2Cl_2 und CrO_2F_2 . Die schraffierten Blöckchen stellen Gruppen von 5—6 Linien dar, die Höhe der Linien die Intensitäten

aber mit einer undurchsichtigen, zusammenhängenden schwarzen Schicht, offenbar demselben Stoff, der spontan besonders beim Erhitzen von CrO_2Cl_2 auf 180° unter Cl_2 -Abspaltung sich bildet, $\text{Cr}_3\text{O}_6\text{Cl}_2$ ²⁾.

Zusammenfassung

1. Cr, CrCl_3 und CrF_3 geben beim Erhitzen im F_2 -Strom von etwa 350 — 500° amorph sublimierendes braunes CrF_4 mit dem spez. Gewicht 2,9. Dieses hat bei 220° einen Dampfdruck von etwa 3 mm. Der Dampf ist intensiv blau gefärbt und hat ein charakteristisches Absorptionsspektrum. CrF_4 wird bei 230° stürmisch von H_2 angegriffen, bei 100° von Paraffinöl.

2. Daneben entsteht in sehr geringer Menge feuerrotes CrF_5 als schon unter 100° flüchtiger Beschlag.

¹⁾ R. DE L. KRONIG, A. SCHAAFMA u. P. K. PEERLKAMP, Z. physik. Chem. Abt. B. **22** (1935), 323.

²⁾ T. E. THORPE, J. chem. Soc. [London] **23** (1870), 31.

3. CrF_6 scheint nicht zu existieren.

4. Durch Umsatz von CrO_2Cl_2 mit F_2 entsteht CrO_2F_2 als braunes Gas, das sich beim Abkühlen in einer kristallinen braunroten instabilen Modifikation kondensiert mit dem Dampfdruck 24 mm Hg bei 0° . Dieses wandelt sich spontan, besonders aber beim Belichten in eine schmutzig-weiße polymere Modifikation um, die sich erst von etwa 200° an verflüchtigt. Dieselbe scheidet sich auch beim Belichten des Gases aus. Das Gas hat ein dem CrO_2Cl_2 -Spektrum analoges Absorptionsspektrum.

Göttingen.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. April 1941.

Über die Löslichkeit von Salzen und Salzgemischen in Wasser bei Temperaturen oberhalb von 100°. III.¹⁾

Von A. BENRATH

Mit 8 Abbildungen im Text

Die Arbeitsweise, welche ich angegeben habe, um die Löslichkeit von Salzen bei hohen Temperaturen zu bestimmen²⁾, wurde zunächst auf wasserfreie Salze mit positivem Temperaturkoeffizienten angewandt. Es ergab sich aber, daß sie auch geeignet ist, die Löslichkeit von Salzhydraten zu bestimmen, die sich bei bestimmten Umwandlungspunkten entwässern. Es gelingt nämlich, aus dem Verlaufe der Löslichkeitskurven das Auftreten der Umwandlungen zu erschließen, ohne daß man allerdings feststellen kann, welcher Art diese Umwandlungen sind. Da sich aber von der Regel³⁾, daß die Hydrate, welche bei der Abbaukurve eine deutliche Stufe liefern, sich aus der Lösung als stabile Hydrate ausscheiden, bisher keine Ausnahme gezeigt hat, so kann man sie als Richtschnur für die Aufeinanderfolge der Hydrate annehmen.

Manganchlorid

Unterhalb von -20° ist das 6-Hydrat stabil⁴⁾. Das 4-Hydrat wandelt sich bei $58,1^{\circ}$ in das 2-Hydrat um⁵⁾. Einen Umwandlungspunkt bei 198° ermittelten DAWSON und WILLIAMS⁵⁾ dilatometrisch. Über die Natur dieser Umwandlung glaubten sie dadurch Aufschluß

¹⁾ II. vgl. A. BENRATH u. A. BRAUN, Z. anorg. allg. Chem. **244** (1940), 348.

²⁾ A. BENRATH u. Mitarbeiter, Z. anorg. allg. Chem. **231** (1937), 285.

³⁾ A. BENRATH, Z. anorg. allg. Chem. **235** (1937), 42.

⁴⁾ P. KUZNETZOFF, Ref. Chem. Zbl. **1899**, I. 246.

⁵⁾ H. M. DAWSON und P. WILLIAMS, Z. physik. Chem. **31** (1899), 59; T. W. RICHARDS u. F. WREDE, Z. physik. Chem. **61** (1908), 313; H. BENRATH, Z. anorg. allg. Chem. **220** (1934), 145.

zu bekommen, daß sie tensimetrisch feststellten, ob das 1-Hydrat existiert, und dann den Schluß zogen, daß, wenn es existiert, es unter der Lösung aus dem 2-Hydrat entstehen müsse.

Bei ihrem Versuch stellte sich keine Druckdifferenz heraus, wenn sie in die eine Kugel des Tensimeters ein Gemisch von der Zusammensetzung $MnCl_2 \cdot 1,5 H_2O$, in die andere ein solches hineinbrachten, dessen Zusammensetzung der Formel $MnCl_2 \cdot 0,47 H_2O$ entsprach. Wäre das Monohydrat beständig, so müßte ein Druckunterschied auftreten, weil dann im ersten Falle der Druck des 2-Hydrats, im anderen derjenige des 1-Hydrats maßgebend wäre. DAWSON schließt daraus, daß bei 198° das 2-Hydrat in das wasserfreie Salz übergehe. Diesem Befund steht der andere entgegen, daß sich in der Kurve des isothermen Abbaus das 1-Hydrat als deutliche Stufe abhebt. Da DAWSON nicht angibt, in welcher Weise er die Salzgemische hergestellt hat, so ist eine Kritik seiner Arbeitsweise nicht möglich. Ich möchte aber vermuten, daß er mit Systemen gearbeitet hat, in denen sich das Gleichgewicht noch nicht eingestellt hatte.

Folgende Löslichkeitswerte wurden bei wechselnden Temperaturen gefunden:

t°	% $MnCl_2$	t°	% $MnCl_2$	t°	% $MnCl_2$
113	54,5	217	64,5	333	79,5
121	55,0	249	66,9	345	81,5
146	56,7	272	69,6	350	82,5
155	57,9	286	71,3	353	83,5
176	58,6	313	75,1	392	85,5
189	61,3	321	76,5	430	86,5
198	63,7	328	78,5		

Der kryohydratische Punkt wurde bei $-26,5^\circ$ und $30,5\%$ $MnCl_2$ gefunden.

Aus diesen und den von A. Benrath¹⁾ zwischen 0 und 100° bestimmten Werten wurde das in Abb. 1 gegebene Zustandsdiagramm des Systems $MnCl_2$ - H_2O konstruiert. Die ausgezeichneten Punkte sind die Vierphasenpunkte, bei denen mit Dampf und Lösung zwei feste Phasen im Gleichgewicht stehen. Es bedeuten E = Eis, L = Lösung und die Zahlen 0, 1, 2, 4, 6 die in den Hydraten vorhandene Anzahl von Molekülen Wasser.

¹⁾ A. BENRATH, Z. anorg. allg. Chem. 235 (1937), 42.

Ausgezeichnete Punkte	t°	% MnCl ₂
A: L, 6, E; kryohydratischer Punkt	-26,5	30,5
B: L, 6, 4	-2	38,5
C: L, 4, 2	58,1	51,4
D: L, 2, 1	198	63,7
E: L, 1, 0	362	85,0

Der Schmelzpunkt des wasserfreien Manganchlorids liegt bei 650° ¹⁾.

Wasser und Manganchlorid sind also im geschmolzenen Zustande in allen Verhältnissen miteinander mischbar. Sie bilden miteinander vier Verbindungen, die sich unterhalb des Schmelzpunktes zersetzen, so daß vier Peritektika und ein Eutektikum auftreten. Die kritische Temperatur des Wassers tritt nicht in die Erscheinung.

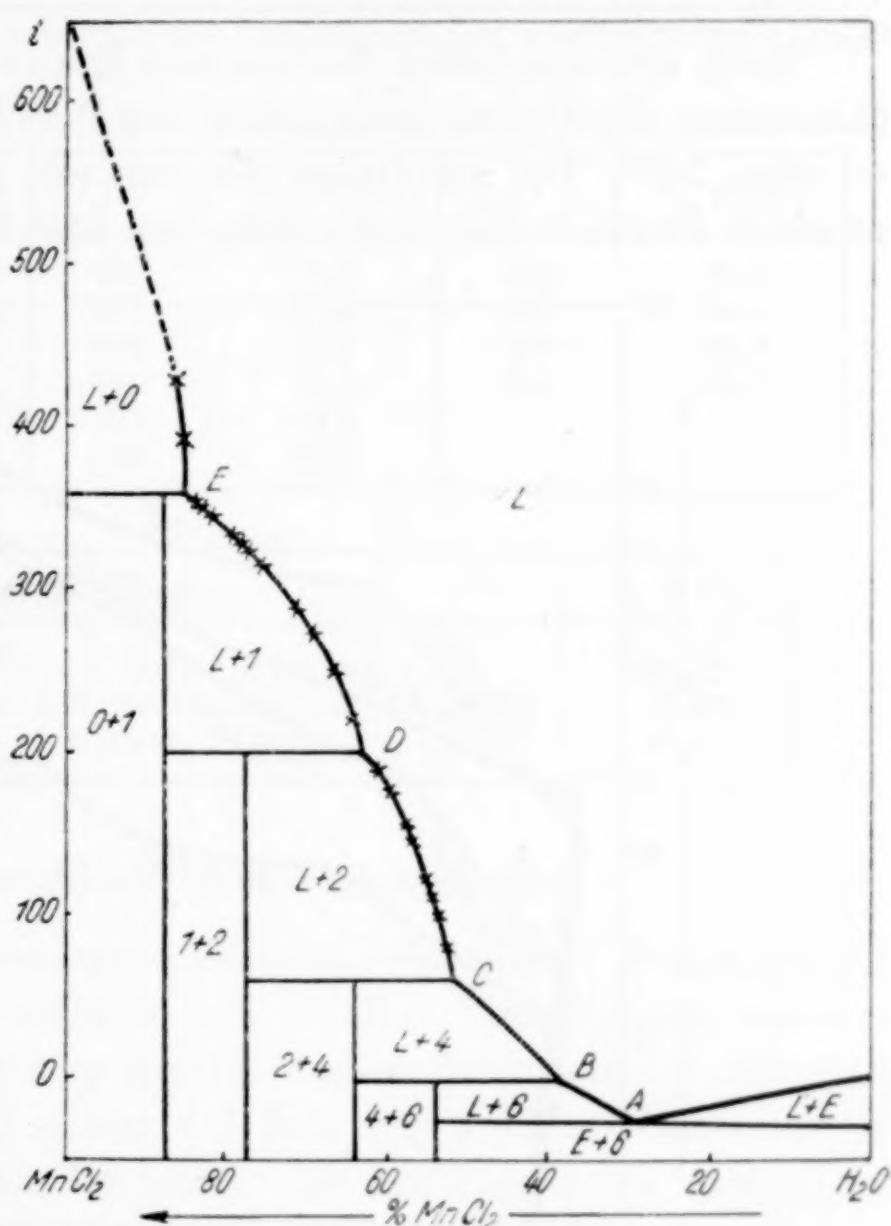


Abb. 1. System MnCl₂—H₂O

Strontiumchlorid

Ähnlich wie das Manganchlorid verhält sich das Strontiumchlorid, mit dem Unterschied, daß das 4-Hydrat nicht stabil ist²⁾. Folgende Zusammenstellung gibt die Löslichkeit des Strontiumchlorids bei wechselnden Temperaturen.

t°	% SrCl ₂	t°	% SrCl ₂	t°	% SrCl ₂
124	53,9	184	60,2	318	78,0
131	54,1	200	62,3	340	79,0
137	55,0	233	67,1	382	80,0
141	55,5	265	69,7	412	81,0
155	56,9	293	73,9		
166	58,3	312	76,2		

¹⁾ C. SANDONNINI, Rend. Line. (5) 20, I. (1911), 457.

²⁾ A. BENRATH, Z. anorg. allg. Chem. 235 (1937), 45.

Abb. 2 gibt die Löslichkeitstemperaturkurve.

Ausgezeichnete Punkte	t°	% SrCl ₂
Kryohydratischer Punkt Eis-6-Hydrat	- 18,7	26,2 ¹⁾
Umwandlungspunkt 6-Hydrat, 2-Hydrat	61,3	47,0 ²⁾
„ 2-Hydrat, 1-Hydrat	230	66,6
„ 1-Hydrat, SrCl ₂	320	78,5

Nach den spärlichen Werten von ÉTARD extrapoliert LANDOLT-BÖRNSTEIN den Umwandlungspunkt des Dihydrats in das Monohydrat zu etwa 145°. Die auf Grund der von mir gefundenen Werte konstruierte Kurve besitzt in der Nähe von 145° keinen Knick, wohl aber

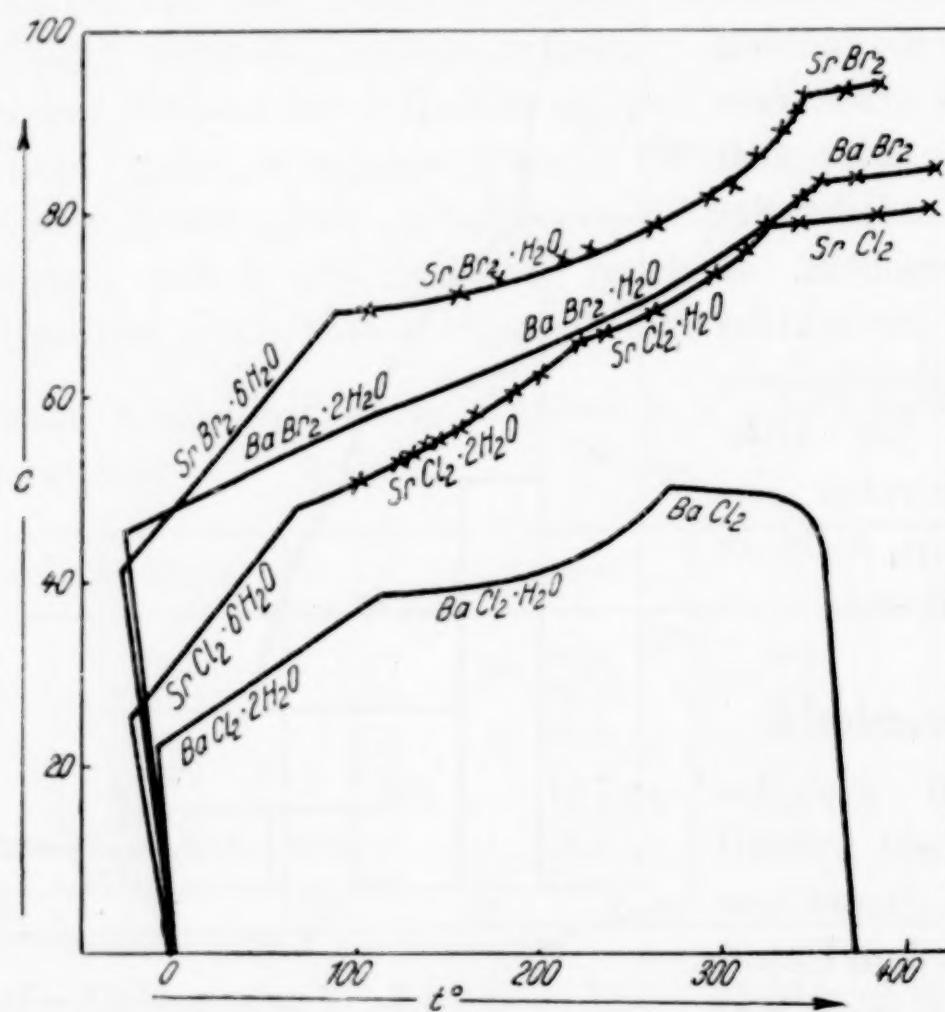


Abb. 2. Löslichkeitsskurven von BaCl₂, BaBr₂, SrCl₂, SrBr₂

bei 230 und bei 320°. Gestützt auf die Analogie zwischen dem Strontiumchlorid und dem Manganchlorid kann man wohl als gesichert ansehen, daß bei 230° das Monohydrat und bei 320° das wasserfreie Salz auftritt. Die Vermutung von E. SCHRÖER³⁾, daß die Löslichkeit des wasserfreien Salzes ähnlich wie die des Bariumchlorids mit steigender Temperatur abnehme, beruht auf einem Irrtum.

¹⁾ L. C. DE COPPET, Z. physik. Chem. **22** (1897), 239.

²⁾ T. W. RICHARDS u. V. YNGVE, J. Amer. chem. Soc. **40** (1918), 89.

³⁾ E. SCHRÖER, Z. physik. Chem. **129** (1927), 79.

Strontiumbromid

Aus der Abbaukurve¹⁾ ergibt sich, daß nur das 6-Hydrat und das 1-Hydrat beständig sind. Wenn daher RICHARDS und YNGVE²⁾ angeben, daß das Hexahydrat des Strontiumbromids sich bei 88,62° in das Dihydrat umwandle, so tun sie das wahrscheinlich in der Annahme, daß sich das Bromid dem Chlorid analog verhalte.

Es wurden folgende Werte der Löslichkeit bei wechselnden Temperaturen gefunden.

t°	% SrBr ₂	t°	% SrBr ₂	t°	% SrBr ₂
104	69,4	262	78,7	338	91,0
154	71,9	291	81,6	342	92,0
176	73,0	303	82,7	366	93,3
212	75,1	319	84,4	383	94,0
224	76,2	331	89,0		
249	78,2	335	90,0		

Ausgezeichnete Punkte	t°	% SrBr ₂
Kryohydratischer Punkt, Eis, 6-Hydrat	-28	41,7 ³⁾
Umwandlungspunkt 6-Hydrat, 1-Hydrat	88,62	68,2 ²⁾
„ 1-Hydrat, SrBr ₂	345	92,4

Bariumchlorid und Bariumbromid

Während im geschmolzenen Zustande Wasser und Manganchlorid, Strontiumchlorid und -bromid sich in allen Verhältnissen mischen, ist die Mischbarkeit in dem System Wasser-Bariumchlorid unterhalb von 370° nur einseitig, indem das Salz sich wohl in Wasser auflöst, mit ihm aber keine Schmelze bildet. Die Löslichkeit des wasserfreien Bariumchlorids nimmt mit steigender Temperatur ab und ist bei der kritischen Temperatur des Wassers verschwindend klein⁴⁾. Diese Erscheinung hat schon SCHRÖER⁵⁾ beobachtet, als er den Einfluß gelöster Salze auf die kritische Temperatur des Wassers untersuchte. Zur Vergleichung gibt Abb. 2 das Löslichkeitsdiagramm des Bariumchlorids. Um festzustellen, ob das Bariumbromid sich ähnlich wie das Chlorid verhält, wurde seine Löslichkeit, für die schon eine Anzahl

¹⁾ A. BENRATH, Z. anorg. allg. Chem. **235** (1937), 46.

²⁾ T. W. RICHARDS u. V. YNGVE, J. Amer. chem. Soc. **40** (1918), 89.

³⁾ J. MILIKAN, Z. physik. Chem. **92** (1918), 59.

⁴⁾ A. BENRATH u. K. LECHNER, Z. anorg. allg. Chem. **244** (1940), 360.

⁵⁾ E. SCHRÖER, Z. physik. Chem. **129** (1927), 79.

von Werten vorliegt, bis über die kritische Temperatur des Wassers hinaus verfolgt. Es ergeben sich folgende Werte:

t°	% BaBr ₂	g BaBr ₂ /100 g H ₂ O
350	83,0	484
372	84,0	525
415	85,0	566

Diese Werte wurden mit den früher gefundenen vereinigt und gaben das in Abb. 2 konstruierte Löslichkeitsdiagramm.

Ausgezeichnete Punkte	t°	% BaBr ₂
Kryohydratischer Punkt, Eis, BaBr ₂ .2H ₂ O	-22,6	46,6
Umwandlungspunkt 2-Hydrat, 1-Hydrat	113	58,5
„ 1-Hydrat, BaBr ₂	350	83

Das Bariumbromid verhält sich also nicht wie das Chlorid, sondern wie das Manganchlorid und das Strontiumchlorid und -bromid. Es mischt sich im flüssigen Zustande mit Wasser in allen Verhältnissen, und die kritische Temperatur des Wassers tritt nicht in die Erscheinung.

Will man mit Hilfe der synthetischen Methode die Umwandlungspunkte ermitteln, so ist man hauptsächlich darauf angewiesen, den Verlauf der Löslichkeitskurven genau zu verfolgen. Manchmal erkennt man die Umwandlung auch an der Änderung der Kristallform. Die langen feinen Nadeln der 1-Hydrate des Strontiumchlorids und -bromids verwandeln sich z. B. in die kleinen derben Blättchen der wasserfreien Salze. Im ganzen aber ist es notwendig, möglichst viele Bestimmungen auszuführen, damit man durch falsche Extrapolationen nicht zu Fehlschlüssen kommt. Solche Fehler haben sich bei der Löslichkeitsbestimmung des Cadmiumchlorids und des Cadmiumbromids¹⁾ herausgestellt, so daß auf diese Untersuchungen noch einmal eingegangen werden muß.

Cadmiumchlorid

Bei dem isothermen Abbau der Hydrate des Cadmiumchlorids erscheinen das 2,5- und das 1-Hydrat als stabile Verbindungen. Bei tiefen Temperaturen ist das 4-Hydrat in Gegenwart der Lösung

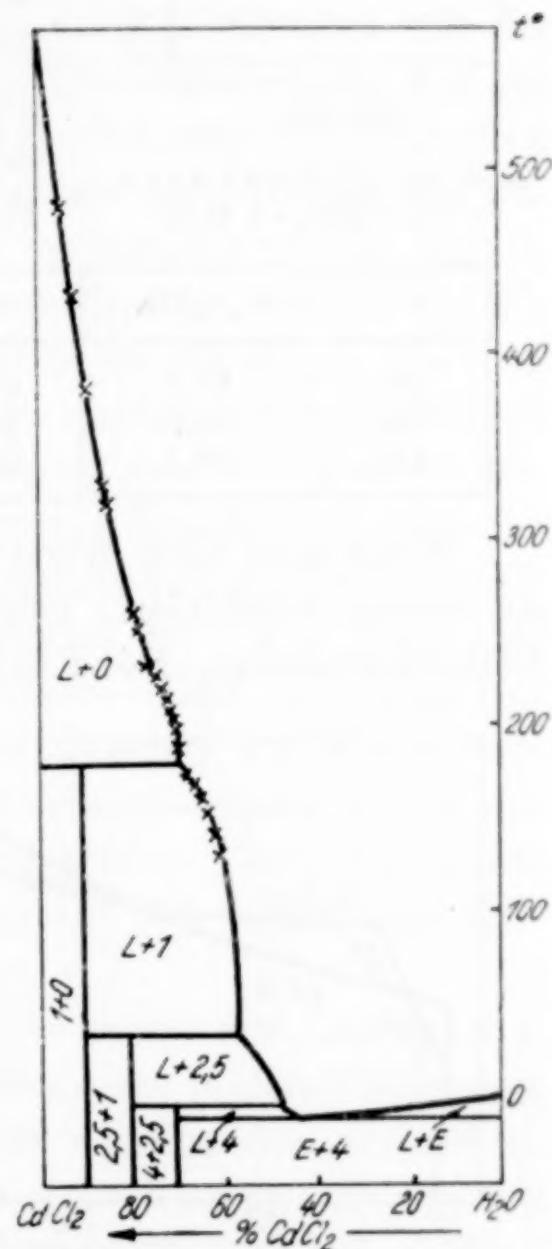
¹⁾ A. BENRATH u. Mitarbeiter, Z. anorg. allg. Chem. 231 (1937), 291.

beständig. Während die Umwandlungspunkte des 4-Hydrats in das 2,5-Hydrat und dieses Hydrates in das Monohydrat festliegen¹⁾, ist die Temperatur, bei der sich das 1-Hydrat entwässert, noch unsicher.

t°	% CdCl ₂	t°	% CdCl ₂	t°	% CdCl ₂
124	61,0	174	69	218	75,0
154	63,5	188	70	233	77,5
160	64,5	198	71	252	79,0
166	66,0	204	72	303	82,5
169	67,0	208	73	342	85,5
173	68,0	214	74		

Aus dem Verlaufe der spärlich belegten Löslichkeitskurve haben wir einen Umwandlungspunkt bei 230° geschlossen. Neue Löslichkeitsbestimmungen aber, deren Werte die alten ergänzen, führten zu einer anderen Deutung. Die neuen Werte vgl. obenstehende Tabelle.

Abb. 3 gibt das Konzentrations-Temperaturdiagramm des Systems Wasser-Cadmiumchlorid. Weil bei den früheren Bestimmungen die Werte zu weit auseinander lagen, ist uns der Umwandlungspunkt bei 174° entgangen, und aus demselben Grunde ergab die Extrapolation der vorhandenen Werte einen Knick bei 250°, der nicht zu Recht besteht, weil die Löslichkeitskurve des wasserfreien Salzes einen kontinuierlichen S-förmigen Verlauf hat, was bei der Extrapolation nicht berücksichtigt worden war. Das System hat folgende ausgezeichnete Punkte:

Abb. 3. System CdCl₂—H₂O

Ausgezeichnete Punkte	t°	% CdCl ₂
Kryohydratischer Punkt, Eis, 4-Hydrat	-11,5	43,4
Umwandlungspunkt 4-Hydrat, 2,5-Hydrat	-5	46,2
„ 2,5-Hydrat, 1-Hydrat	34	57,4
„ 1-Hydrat, CdCl ₂	174	69,0
Schmelzpunkt von CdCl ₂	564	

¹⁾ R. DIETZ, Z. anorg. Chem. 20 (1899), 256.

Cadmiumbromid

Das Tetrahydrat des Cadmiumbromids wandelt sich nicht, wie wir, gestützt auf die Arbeit von DIETZ¹⁾ angenommen hatten, in das Monohydrat, sondern in das wasserfreie Salz um²⁾. Daß auch bei dem isothermen Abbau nicht das Monohydrat, sondern das wasserfreie Salz auftritt, ergibt sich aus der Abbaukurve, Abb. 4, die in der früher³⁾ angegebenen Weise erhalten wurde. Damit aber wird der bei 220° angenommene Umwandlungspunkt unverständlich. Um festzustellen, ob auch hier eine falsche Extrapolation die Umwandlung vortäuschte, wurde die Zahl der Löslichkeitsbestimmungen vergrößert.

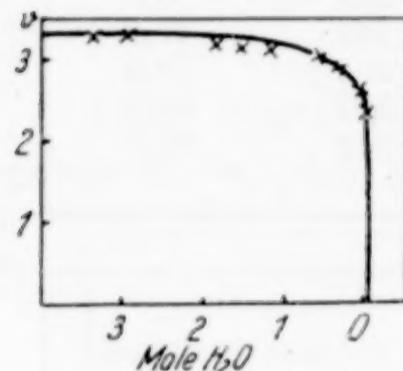


Abb. 4. Abbaukurve von $\text{CdBr}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$

Folgende Werte wurden neu bestimmt:

t°	% CdBr_2	t°	% CdBr_2	t°	% CdBr_2
185	67,2	218	70,1	290	77,5
196	68,0	248	72,5	350	82,9
210	69,1	269	75,0		

Wenn man diese Werte mit den früheren und den von ISHIKAWA gegebenen kombiniert, gelangt man zu der in Abb. 5 gegebenen Löslichkeitskurve. Der Knick bei 220° fällt weg, weil er ohne Berück-

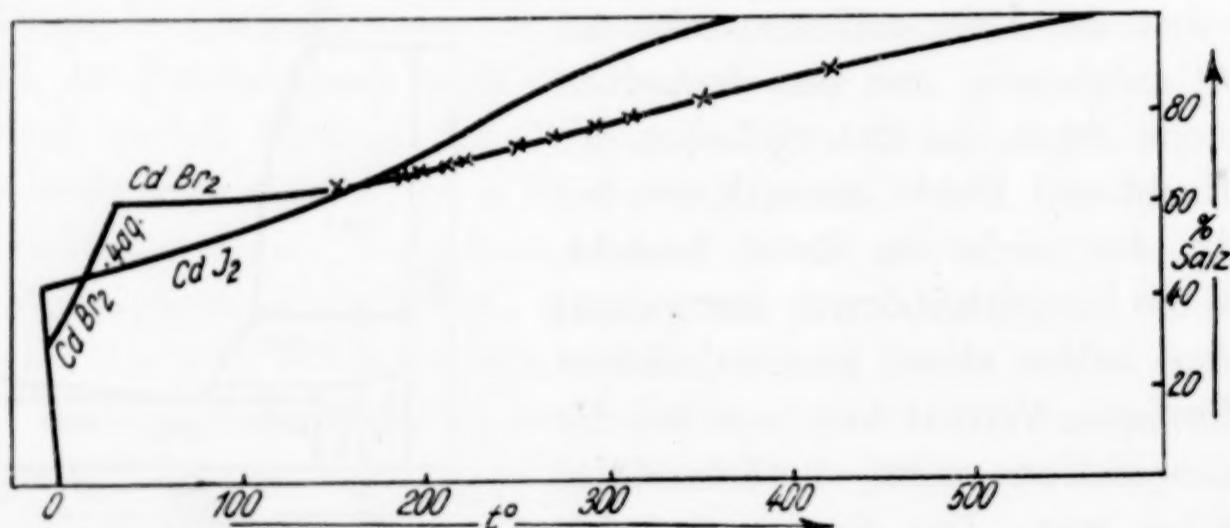


Abb. 5. Löslichkeitskurven von CdBr_2 und CdJ_2

sichtigung der S-Form der Löslichkeitskurve des wasserfreien Salzes extrapoliert worden ist. Zur Vergleichung ist die analog verlaufende Löslichkeitskurve des wasserfreien Cadmiumjodids beigefügt, bei der auch die S-Form deutlich hervortritt.

¹⁾ R. DIETZ, Z. anorg. Chem. **20** (1899), 256.

²⁾ F. ISHIKAWA u. Y. UEDA, Sci. Rep. Tōh. Univ. (1) **22** (1933), 270.

³⁾ A. BENRATH, Z. anorg. allg. Chem. **235** (1937), 42.

Das System $H_2O-CdBr_2$ hat folgende ausgezeichnete Punkte:

Ausgezeichnete Punkte	t°	% CdBr ₂
Kryohydratischer Punkt, Eis, CdBr ₂ .4H ₂ O	-4,4	33,15
Umwandlungspunkt 4-Hydrat, CdBr ₂	36	60,33
Schmelzpunkt CdBr ₂	567	

Kieserite

Die bei den angeführten Bestimmungen angewandte Arbeitsmethode gibt nur bei Salzen mit positivem Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit brauchbare Werte. Salze, deren Löslichkeit mit der Temperatur abnimmt, zeigen oft so große Überschreitungen, daß bei ihnen die Methode versagt. Es ist bekannt, daß man die Löslichkeit der nach dem Kieserit benannten Monohydrate der Vitriolsulfate nur in der Art bestimmen kann, daß man sie wochenlang mit der Lösung in Berührung läßt. Je tiefer die Temperatur liegt, um so weniger sind diese Salze befähigt, spontan Salzkeime zu bilden, so daß man nicht zum Ziel kommt, ohne die Lösung zu impfen. Es hat sich aber gezeigt, daß jeder Konzentration der Lösung eine Temperatur entspricht, bei welcher sich der Kieserit spontan ausscheidet, und daß dieser Punkt bei gleichbleibender Erhitzungsgeschwindigkeit innerhalb weniger Temperaturgrade reproduzierbar ist. Man kann also für jeden Kieserit die stabile Löslichkeitskurve und die „Ausscheidungskurve“ ermitteln, wenn man unter letzterer die Kurve versteht, welche die Abhängigkeit der Ausscheidungstemperatur von der Konzentration der Lösung gibt. Bei vorliegenden Versuchen wurde die Erhitzung so geregelt, daß die Temperatur jede Stunde um 100° anstieg.

Um festzustellen, welche Beziehung zwischen der Löslichkeits- und der Ausscheidungskurve besteht, wurden diese beiden Funktionen an dem System Magnesiumsulfat-Wasser miteinander verglichen. Die Löslichkeit des Kieserits ist in einer grundlegenden Arbeit von H. L. ROBSON¹⁾ bis zu der Temperatur von 238° hinauf studiert worden. Die Löslichkeits-Temperaturkurve sinkt S-förmig ab. Bei 210° ist die Löslichkeit kleiner als 1%, und sie strebt einem sehr kleinen Endwerte zu. Die Lösung hat eine kritische Temperatur, bei welcher die flüssige Phase verschwindet. Eine solche tritt auf, wenn die flüssige und die gasförmige Phase identisch werden, wenn also entweder die Löslichkeit des Salzes auf 0 absinkt, oder das Salz in die

¹⁾ H. L. ROBSON, J. Amer. chem. Soc. 49 (1927), 2772.

Dampfphase übergeht. Daß Salze mit hoch erhitztem Wasserdampf flüchtig sind, hat F. SPILLNER¹⁾ experimentell nachgewiesen.

Bei wechselnden Konzentrationen ergaben sich folgende Temperaturen, bei denen sich der Kieserit spontan ausschied.

t°	% $MgSO_4$	t°	% $MgSO_4$	t°	% $MgSO_4$
125	45	210	30	210	15
165	40	212	25	210	5
182	35	210	20		

Abb. 6a gibt die von ROBSON ermittelte Löslichkeitskurve ausgezogen und die Ausscheidungskurve gestrichelt. Diese verläuft, ebenso wie die Löslichkeitskurve S-förmig, der Mittelschenkel ist aber

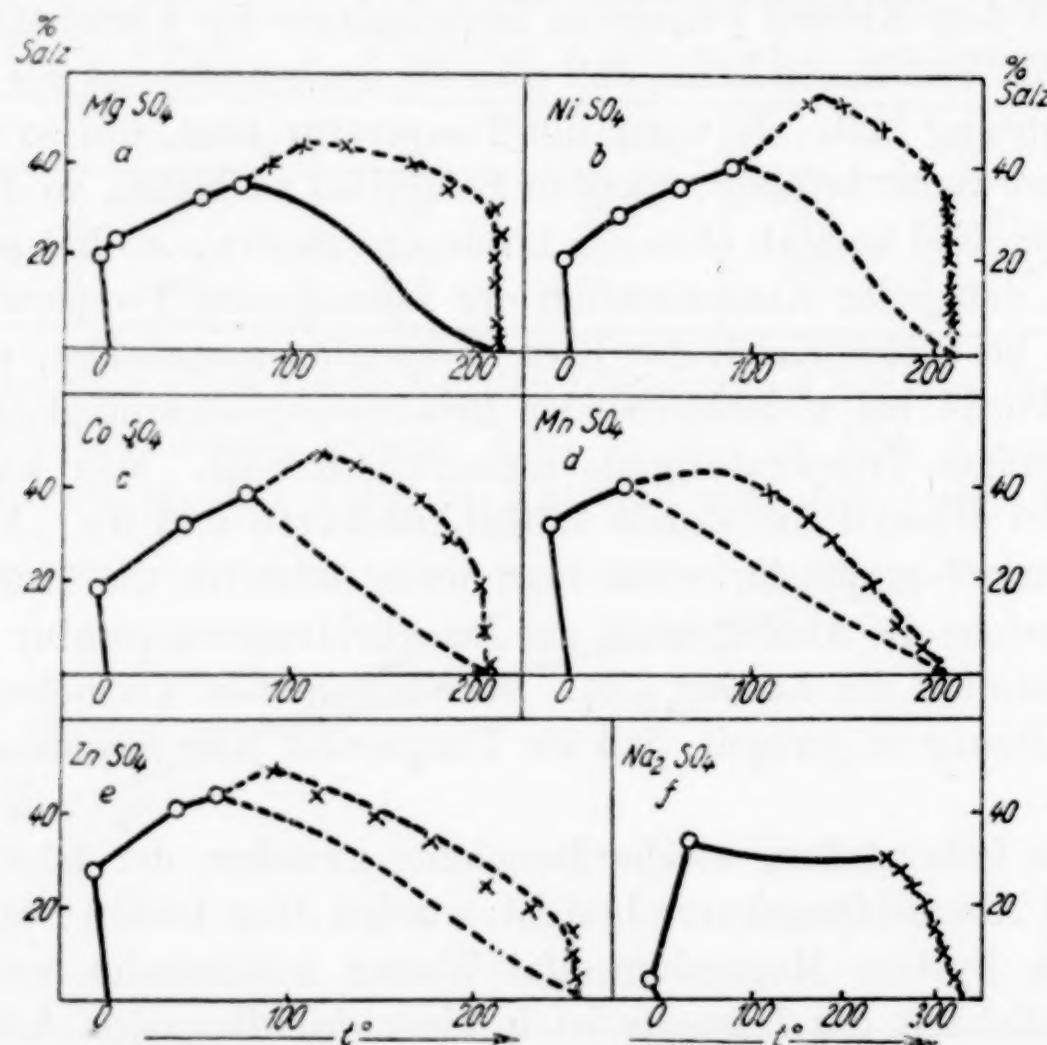


Abb. 6. Löslichkeits- und Ausscheidungskurven von Sulfaten

steiler, nahezu senkrecht. Da der Ausscheidungspunkt nicht tiefer liegen kann als der Löslichkeitspunkt, so fallen bei sehr kleinen Temperaturen die beiden Kurven praktisch zusammen. Extrapoliert man also die Ausscheidungskurve auf verschwindend kleine Werte, so erhält man die Temperatur, bei welcher die Löslichkeit des Kieserits

¹⁾ F. SPILLNER, Chem. Fabr. 13 (1940), 405.

sehr klein ist. Wenn man also die bei tiefen Temperaturen ermittelte Löslichkeitskurve bis zu diesem Grenzpunkte sinngemäß verlängert, so erhält man eine Kurve, die der wahren Löslichkeitskurve sehr nahe kommt.

Um auf diese Weise die Löslichkeitskurven auch anderer Kieserite zu konstruieren, wurden deren Ausscheidungskurven ermittelt. Die Werte sind in folgender Zusammenstellung gegeben.

$\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

t°	% NiSO_4	t°	% NiSO_4	t°	% NiSO_4
150	55,2	195	40	203	25
170	50	203	35	205	10
195	44,2	205	30	205	1

$\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

t°	% CoSO_4	t°	% CoSO_4	t°	% CoSO_4
115	47	170	37,2	205	10
135	45	185	30	205	5
153	41,5	205	20		

Oberhalb von 200° wird sowohl die Lösung des Nickelsulfats, als auch die des Kobaltsulfats farblos, ein Zeichen dafür, daß die Konzentration des gelösten Salzes sehr klein wird.

$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

t°	% MnSO_4	t°	% MnSO_4	t°	% MnSO_4
107	40	155	25	180	10
132	35	160	20	188	5
141	30	170	15		

$\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

t°	% ZnSO_4	t°	% ZnSO_4	t°	% ZnSO_4
90	50	175	35	255	15
115	45	205	25	250	10
145	40	230	20	255	5

Mit Hilfe dieser Werte wurden die in Abb. 6 b—e gegebenen Diagramme konstruiert. Der wahrscheinliche Verlauf der Löslichkeitskurven ist gestrichelt gezeichnet. Die Umwandlungspunkte sind den Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN und den darin noch nicht an-

geföhrten Arbeiten von CHRÉTIEN und ROHMER entnommen¹⁾). Alle Vitriollösungen zeigen einen kritischen Temperaturpunkt, bei dem die flüssige Phase verschwindet. Besonders bemerkenswert sind die gewaltigen Überschreitungen, welche bei der Ausscheidung der Kieserite auftreten. Da sich diese Salze, wenn sie einmal entstanden sind, nur sehr langsam beim Abkühlen der Lösungen wieder auflösen, so kann man gemischte Salzlösungen von dem größten Teil ihres Vitriolgehaltes dadurch befreien, daß man sie auf etwa 200° erhitzt. Die Kieserite scheiden sich dann gut filtrierbar aus.

Wenn man die Löslichkeitskurven sämtlicher Hydrate eines Salzes kennt, dann kann man das vollständige Zustandsdiagramm des Systems Wasser-Salz aufstellen. Als Beispiel sei das Diagramm des Systems Wasser-Nickelsulfat gegeben, und zwar in Abb. 7 in der Konzentrations-Temperatur-Projektion, in Abbild. 8 in der Konzentrations-Temperatur-Druck-Darstellung.

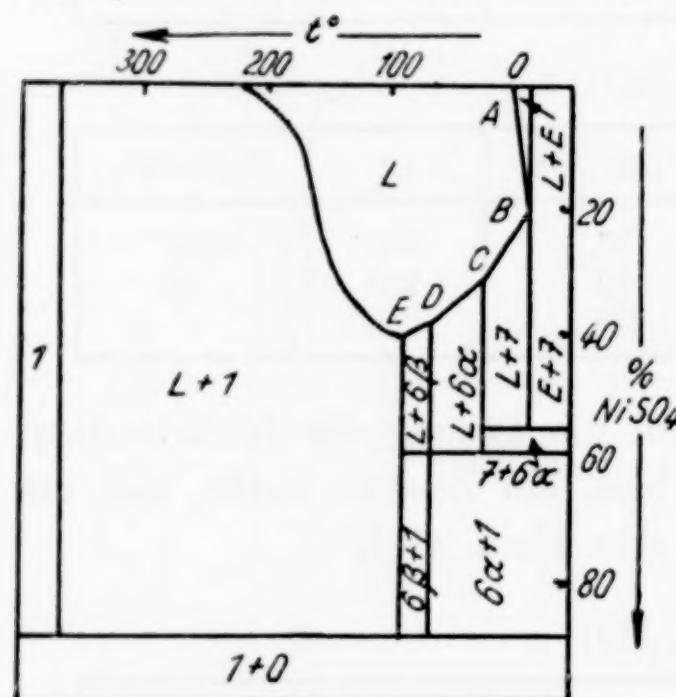


Abb. 7. System $\text{NiSO}_4\text{-H}_2\text{O}$.
 $t-c$ -Darstellung.

Da die Dampfdruckkurven der einzelnen Salze und Lösungen noch unbekannt sind, so sind die Druckwerte rein schematisch eingezeichnet. L bedeutet Lösung, E Eis, und die Zahlen geben den Wassergehalt der stabil auftretenden Hydrate an.

Die ausgezeichneten Punkte sind folgende:

Ausgezeichnete Punkte	t°	% NiSO_4
B: Kryohydratischer Punkt, Eis, 7-Hydrat	-3,15	20,76
C: Umwandlungspunkt 7-Hydrat, 6-Hydrat	29,1	30,4
D: „ 6-Hydrat α , 6-Hydrat β	60,3	36,3
E: „ 6-Hydrat β , 1-Hydrat	84,8	40,8

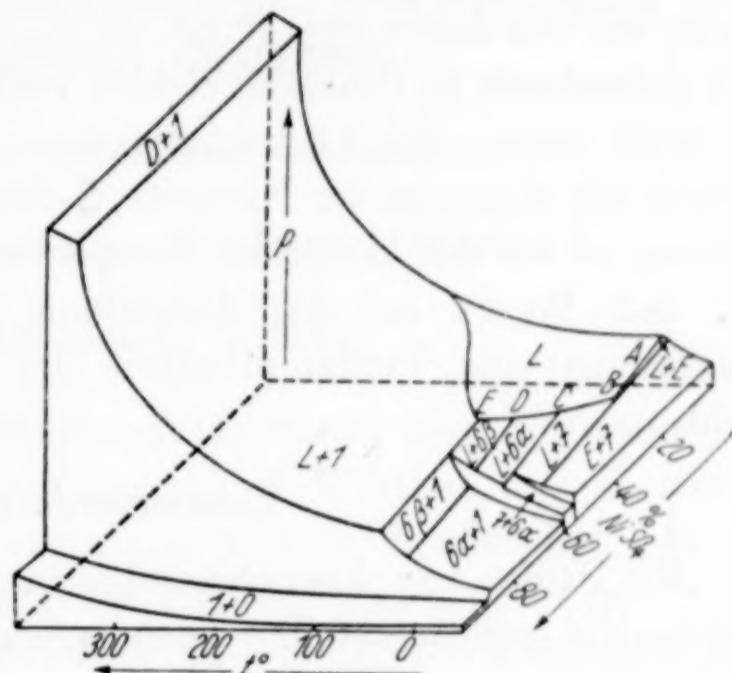
Die Löslichkeit der geschmolzenen Komponenten des Zweistoffsystems ist unterhalb von 370° einseitig. Das Sulfat löst sich wohl in Wasser, dieses aber ist in geschmolzenem Nickelsulfat unlöslich.

¹⁾ A. CHRÉTIEN und R. ROHMER, Compt. rend. **198** (1934), 92; R. ROHMER, Compt. rend. **209** (1939), 315; **210** (1940), 669; Ann. chim. Phys. [11] **11** (1939), 611.

Dasselbe gilt auch für die übrigen Vitriolsulfate, das Natrium-, Lithium- und Kaliumsulfat, während das Ammoniumsulfat sich mit Wasser in allen Verhältnissen mischt¹⁾.

Bemerkenswert ist es, daß die Kieserite keinen definierten Umwandlungspunkt in die wasserfreien Salze besitzen. Ein solcher ist nur als Vierphasenpunkt möglich, derart, daß das 1-Hydrat mit dem wasserfreien Salz, der Lösung und dem Dampf im Gleichgewicht und der Dampfdruck des Hydrats gleich dem der Lösung wäre. Ein solcher Umwandlungspunkt tritt aber unterhalb der kritischen Temperatur nicht auf, so daß das wasserfreie Salz bei keiner Temperatur in Gegenwart der Lösung beständig ist. Man kann es also aus dem 1-Hydrat nur durch thermischen Abbau in Gegenwart der Dampfphase herstellen. Durch dieses Verhalten unterscheiden sich die Kieserite von anderen Monohydraten, deren Umwandlungspunkt, wie der des Bariumchlorid-Monohydrats, unterhalb der kritischen Temperatur des Wassers liegt.

Während bei den Kieseriten die Ausscheidungskurven bei viel höheren Temperaturen verlaufen als die Löslichkeitskurven, diese Salze also gewaltige Überschreitungsgebiete aufweisen, die wahrscheinlich darauf hindeuten, daß bei der Bildung der Kieserite aus den höheren Hydraten mit einer Entwässerung auch eine Konstitutionsänderung Hand in Hand geht, liegen bei dem Natriumsulfat die Überschreitungen in engen Grenzen, so daß man die Löslichkeit dieses Salzes nach der synthetischen Methode mit einiger Genauigkeit bestimmen kann. Die Temperaturspanne zwischen der Ausscheidung des Salzes beim Erhitzen der Lösung und seiner Wiederauflösung beim Abkühlen beträgt etwa 4°. Der Mittelwert dieser beiden Temperaturen wurde als die Sättigungstemperatur angenommen. Es ergaben sich folgende Werte:



t°	% Na ₂ SO ₄	t°	% Na ₂ SO ₄	t°	% Na ₂ SO ₄
262	28,2	289	20	308	10
275	25	299	15	319	5

Abb. 6f gibt die nach diesen Werten konstruierte Löslichkeitskurve der oberhalb von 235° stabilen hexagonalen Form des wasserfreien Natriumsulfats. J. P. WUITE¹⁾ gibt auf dieser Kurve drei Wertepaare an, von denen zwei (250°, 29,5% und 279°, 25,4%) mit den von mir gefundenen in Einklang stehen, während der dritte (319°, 17,3%) zu hoch liegt. Die Löslichkeitskurve des Natriumsulfats verläuft, ebenso wie diejenige der Kieserite, S-förmig, und der Sulfatgehalt der Lösung ist bei der kritischen Temperatur sehr klein. Bemerkenswert ist, daß WUITE bei der Aufstellung des vollständigen Zustandsdiagramms eine Verdampfbarkeit des Natriumsulfats in Betracht zieht.

Zusammenfassung

Mit Hilfe von Löslichkeitsbestimmungen oberhalb von 100° wurden die experimentellen Grundlagen zur Aufstellung der Schmelzpunkts-Konzentrationsdiagramme von Zweistoffsysteinen geschaffen, die außer Wasser Chloride oder Sulfate enthalten.

¹⁾ J. P. WUITE, Z. physik. Chem. 86 (1914), 349.

Aachen, Laboratorium für anorganische Chemie und Elektrochemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. April 1941.

Die Bildung von Calciumhydrosilikaten aus Calciumoxyd und Kieselsäuregel bei 300° und 350° und hohen Drucken

III. Mitteilung über hydrothermale Reaktionen¹⁾

Von WILHELM JANDER und BRUNO FRANKE²⁾

Mit 6 Abbildungen im Text

In den beiden vorhergehenden Mitteilungen über hydrothermale Reaktionen hatte der eine von uns mit J. WUHRER und R. FETT¹⁾ Untersuchungen über Magnesiumhydrosilikate beschrieben, die zu einer weitgehenden Aufklärung der Bildung wichtiger in der Natur vorkommender Mineralien führte. Gleich wichtig und interessant sind die wasserhaltigen Calciumsilikate. Obwohl sie in der Natur sehr selten sind, spielen sie bei der Abbindung des Zementes eine große Rolle. Aus diesem Grunde haben schon viele Forscher Untersuchungen angestellt, welche Verbindungen im System CaO-SiO₂-H₂O entstehen können. Aber die erzielten Ergebnisse sind zum Teil stark verschieden und widersprechen einander. Da die Darstellung von hydratisierten Calciumsilikaten bei gewöhnlicher oder rehwach erhöhter Temperatur stets gelartige Produkte liefert, ist es notwendig, zunächst hydrothermal vorzugehen, um möglichst die stabilen kristallisierten Gleichgewichtsprodukte erfassen zu können. Auch hierüber liegen schon eine Reihe von Untersuchungen vor, die sich ebenfalls teilweise widersprechen. Das ist aus der nachstehend aufgeführten Literaturzusammenstellung deutlich sichtbar, bei der übersichtshalber das verschieden angewandte Molverhältnis CaO: SiO₂ als Leitstern dienen mag.

1. CaO : SiO₂ größer als 2 : 1.

Im stark basischen Gebiet erhielt S. NAGAI³⁾ bei 181—182° und bei 200—202° ein Hydrosilikat von der Zusammensetzung

¹⁾ I. Mitteilung W. JANDER u. J. WUHRER, Z. anorg. allg. Chem. 235 (1938), 273. — II. Mitteilung W. JANDER u. R. FETT, Z. anorg. allg. Chem. 242 (1939), 145.

²⁾ D 30, 1941.

³⁾ S. NAGAI, Z. anorg. allg. Chem. 206 (1932), 177; 207 (1932), 335.

$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, das in der Formel mit dem in der Natur vorkommenden Hillebrandit übereinstimmt, der von M. SCHLÄPFER und P. NIGGLI¹⁾ als hydrothermales Produkt bereits beschrieben wurde. G. W. KÖHLER²⁾ beschreibt in seiner Arbeit ebenfalls die Entstehung von Hillebrandit, jedoch aus Tricalciumsilikat bei Temperaturen von 150—290°. Beide Autoren konnten stärker basische Verbindungen nicht darstellen, während sowohl J. FORET³⁾ als auch E. P. FLINT⁴⁾ nebst Mitarbeiter solche beschrieben, und zwar J. FORET³⁾ ein Tri- und sogar ein Tetracalciumsilikat und E. P. FLINT⁴⁾ ein $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot2\text{H}_2\text{O}$ bei 200—450°.

2. $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 2 : 1$.

S. NAGAI⁵⁾ erhielt aus Kalk und Quarzmehl (Molverhältnis 2:1) bei niedrigen Drucken nicht Hillebrandit, sondern eine Verbindung $3\text{CaO}\cdot2\text{SiO}_2\cdot8\text{H}_2\text{O}$, die bei hoher Temperatur in das Monocalciumsilikat $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot0,25\text{H}_2\text{O}$ überging. Bei G. W. KÖHLER²⁾ entstand dagegen bei hydrothermaler Behandlung des Dicalciumsilikates Hillebrandit ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$). V. A. VIGFUSSON, G. N. BATES, T. THORVALDSON⁶⁾ und E. P. FLINT⁴⁾ mit seinen Mitarbeitern fanden zwar auch eine Verbindung von derselben Zusammensetzung $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, die aber nicht identisch mit Hillebrandit sein soll.

3. $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ zwischen 2:1 und 1:1.

Bei dem Molverhältnis 3:2 gelangte S. NAGAI⁵⁾ zu dem gleichen Ergebnis wie auch bei 2:1, während E. P. FLINT, H. F. Mc MURDIE und S. WELLS⁴⁾ Foshagit ($5\text{CaO}\cdot3\text{SiO}_2\cdot3\text{H}_2\text{O}$) und $3\text{CaO}\cdot2\text{SiO}_2\cdot1,5\text{H}_2\text{O}$ darstellen konnten.

4. $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1 : 1$.

Bei tieferer Temperatur (um 150°) soll nach E. P. FLINT und Mitarbeiter⁴⁾ die Verbindung $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ entstehen, bei höherer (175—390°) Xonotlit, $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot0,2\text{H}_2\text{O}$. Letztere Verbindung — nur mit einem kleinen Unterschied im Wassergehalt (0,2 gegen 0,25 Mol H_2O) — hat S. NAGAI⁵⁾ ebenfalls erhalten.

¹⁾ P. NIGGLI, Z. anorg. Chem. **87** (1914), 52.

²⁾ G. W. KÖHLER, Dissertation. Würzburg 1934.

³⁾ J. FORET, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **204** (1937), 977.

⁴⁾ E. P. FLINT, H. F. Mc MURDIE u. S. WELLS, J. Res. nat. Bur. Standards **21** (1938), 617.

⁵⁾ S. NAGAI, Z. anorg. allg. Chem. **206** (1932), 177; **207** (1932), 335.

⁶⁾ V. A. VIGFUSSON, G. N. BATES, T. THORVALDSON, Canad. J. Res. **11** (1934), 520.

5. $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ kleiner als 1:1.

S. NAGAI¹⁾ beschreibt im sauren Gebiet die synthetische Darstellung von $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0,25 \text{H}_2\text{O}$ bei $181-182^\circ$ und $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bei $200-202^\circ$. Im Gegensatz dazu erhielten E. P. FLINT und Mitarbeiter²⁾ den Gyrolit $2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und die Verbindung $4\text{CaO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (wahrscheinlich Tolermorit).

Aus dieser kurzen Zusammenstellung, die in keiner Weise Anspruch auf Vollständigkeit erheben soll, ersieht man unterschiedliche Befunde. Zum Teil beruht das wohl darauf, daß wir es hier stets mit sehr langsam verlaufenden heterogenen Reaktionen zu tun haben. Je nach dem Ausgangsmaterial werden die Bildungsbedingungen für die einzelnen Silikate verschieden sein. So kann es ohne weiteres vorkommen, daß sich bei einem bestimmten Molverhältnis zunächst nicht ein Hydrat dieser, sondern von ganz anderer Zusammensetzung bildet, weil dafür die Bildungsbedingungen weitaus günstiger liegen. Auch durch die Wahl der Ausgangsmaterialien kann die Verschiedenheit der Endprodukte weitestgehend beeinflußt werden.

Bei den Calciumhydrosilikaten treten neben den schon erörterten Verhältnissen noch die großen Schwierigkeiten der richtigen Identifizierung auf. Denn die hydrothermal entstandenen Kristalle sind äußerst klein, wodurch die genaue optische Untersuchung manchmal in Frage gestellt wird. Außerdem sind häufig sowohl die Brechungssindizes als auch die Röntgendiagramme untereinander sehr ähnlich, was die Ermittlung der neu entstandenen Verbindungen weiter stark erschwert. Nur die Zusammenfassung aller Untersuchungsmethoden analytischer, optischer und röntgenographischer Art kann zu dem gewünschten Ziel führen.

Aus allem geht eindeutig hervor, daß man sehr genaue systematische Untersuchungen anstellen muß, bis man über das System $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ eindeutig Klarheit besitzt. Der Anfang dieser Untersuchungsreihe soll mit dieser Mitteilung gemacht werden. Wir haben uns bewußt darauf beschränkt, die Bildungsbedingungen der Calciumhydrosilikate aus Kieselsäuregel und geglühtem Calciumoxyd bei den Temperaturen 300° und 350°C und bei Anwesenheit eines Überschusses an flüssigem Wasser zu ermitteln. Durch die Temperaturwahl

¹⁾ S. NAGAI, Z. anorg. allg. Chem. **206** (1932), 177; **207** (1932), 335.

²⁾ E. P. FLINT, H. F. McMURDIE u. S. WELLS, J. Res. nat. Bur. Standards **21** (1938), 617.

ist eine merkliche Reaktionsgeschwindigkeit gegeben, und durch die eindeutige Festlegung des Ausgangsmaterials müssen immer für die gleichen Versuchsbedingungen (Reaktionsdauer und Temperatur) auch die gleichen Endprodukte erhalten werden. Nur bei den kieselsäurereichen Mischungen gelangte anstatt Kieselsäuregel auch Tridymit zur Anwendung. Auf die Gründe, die hierzu führten, soll später näher eingegangen werden.

Ausgangsstoffe

1. Kieselsäuregel.

Das Kieselsäuregel wurde von der Firma I. D. Riedel und E. De Haen, Berlin, bezogen. Die Analyse auf Reinheit und Wassergehalt ergab 13,62% H_2O und einen Abrauchrückstand von 0,50%.

2. Calciumoxyd.

Das von E. Merck, Darmstadt, bezogene Calciumoxyd pro anal. zeigte bei optischer und analytischer Untersuchung nach der Zerkleinerung und nach nochmaligem Glühen keine nachweislichen Mengen an Calciumcarbonat, jedoch einen Glühverlust von 0,29% Wasser. Um eine möglichst gleiche und kleine Körnung bzw. dadurch eine bessere und vor allem eine gleichmäßige Reaktion zu erhalten, wurden die Ausgangsstoffe durch ein 200 Maschensieb abgesiebt.

3. Wasser.

Aus dem für die Reaktion erforderlichen Wasser wurde vor jeder Einwaage das gelöste Kohlendioxyd ausgekocht und nach Abkühlen unter Luftabschluß den einzelnen Bomben in bestimmter Menge zugegeben.

Arbeitsweise

Die Versuche gelangten, wie früher¹⁾ angegeben, in kleinen sechs-kantigen mit Überwurfmutter, Silberauskleidung und Silberdichtung versehenen Bomben zur Durchführung. Die Erhitzung erfolgte in großen Öfen aus Schamotte, deren Böden und innere Wände mit Heizspiralen versehen waren.

Die Einwaage betrug bei jedem Versuch insgesamt 3 g. Die zugesetzte Wassermenge wurde so bemessen, daß sowohl bei 300° als auch bei 350° während des Reaktionsablaufes noch flüssiges Wasser neben der Dampfphase vorhanden war. 300° entsprach einem Druck von 84,8 und 350° von 163,2 Atmosphären.

¹⁾ W. JANDER u. J. WUHRER, Z. anorg. allg. Chem. 235 (1938), 273.

Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die Bombe auf einer eisernen Unterlage abgekühlt, nach dem Öffnen der Inhalt unter Ausschluß von Kohlendioxyd abgesaugt und im Exsikkator über Nacht getrocknet.

Untersuchungsmethoden

1. Optische Untersuchung.

Das jeweils entstandene Produkt wurde einer optischen Untersuchung unterworfen und beobachtet, ob eine neue Kristallbildung auftrat, ob sie doppelbrechend war und welchen Brechungsindex sie zeigte. Die Bestimmung des Brechungsindexes erfolgte durch Beobachtung der Wanderung der BECKE'schen Linie unter Anwendung einer Natriumdampflampe als homogene Lichtquelle.

2. Röntgenographische Untersuchung.

Von jedem Präparat der einzelnen Versuchsreihen wurden in einer offenen DEBYE-SCHERRER-Kamera von 57,3 mm Durchmesser mit Kupfer-K_a-Strahlung und mit einer Stunde Belichtungszeit bei 60 kV und 20 MA Aufnahmen hergestellt. Zur Abblendung der Streustrahlung wurde vor den Film eine Aluminiumfolie gelegt.

3. Analytische Untersuchung.

a) Das Hydratwasser wurde durch vorsichtiges Glühen bis zur Gewichtskonstanz im elektrischen Tiegelofen bei 1000° bestimmt.

b) Die nicht in Reaktion getretene Kieselsäure ist nach dem Verfahren von W. JANDER und E. HOFFMANN¹⁾ erfaßt worden. Anstatt einer dort angegebenen 2%igen Salzsäurelösung gelangte eine 2-normale zur Anwendung.

c) Die Bestimmung des unreagierten Calciumhydroxyds erfolgte in einem Acetessigester-Isobutylalkoholgemisch von bestimmter Konzentration. Diese neue Methode wird im Anschluß an diese Ausführungen näher beschrieben²⁾.

d) Die Gesamtmenge an Calcium sowie an Kieselsäure wurde aus der genauen Einwaage der Ausgangsstoffe nach Abzug des Kristallwassers berechnet, da wiederholt ausgeführte Calcium- und Kieselsäurebestimmungen zeigten, daß die analytisch gefundenen Werte mit den berechneten innerhalb der Fehlergrenze sehr gut übereinstimmten.

¹⁾ W. JANDER u. E. HOFFMANN, Angew. Chem. 46 (1933), 76.

²⁾ Vgl. die nachstehende Mitteilung.

Die Bildung von $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ 1. $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Im Nachstehenden sollen zuerst die Molverhältnisse $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ und $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ unabhängig von ihrem Bildungsbereich behandelt werden, da ihre Röntgendiagramme im weiteren Verlauf der Arbeit zu vergleichen herangezogen werden müssen.

Wie eingangs betont, fand W. KÖHLER¹⁾ bei 290°C , je nach den Ausgangsstoffen, ein hydratisiertes Dicalciumsilikat, daß er in dem einen Fall (aus $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ und $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) in Anlehnung an die Arbeit von V. A. VIGFUSSON²⁾ als Hillebrandit identifizierte, während im anderen Falle die Definierung des entstandenen Produktes offenblieb. V. A. VIGFUSSON³⁾ gelang es ebenfalls, ein $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ aus Kieselsäuregel und Calciumoxyd darzustellen. Die aus den Röntgendiagrammen entnommenen d/n -Werte ($d/n = \lambda/2 \sin \vartheta$) vergleicht er mit denen des natürlichen Hillebrandits. Aus dieser Gegenüberstellung ist ersichtlich, daß keine weitgehende Übereinstimmung mit dem Hillebrandit herbeizuführen ist.

Erhitzt man Calciumoxyd und Kieselsäuregel im Molverhältnis 2:1 mit Wasser auf 300°C , so erhält man schon nach 8 Tagen ein völlig umgesetztes Produkt von der Zusammensetzung $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, das auch bei längerer Erhitzungsdauer (21 Tage) keinerlei Veränderung erfährt.

Die länglichen, faserigen Kristalle besitzen einen Brechungsindex von 1,600 und $1,612 \pm 0,003$ und sind schwach doppelbrechend, was im allgemeinen mit Hillebrandit übereinstimmen würde. Wie die Gegenüberstellung der Röntgendiagramme in Tabelle 1 aber zeigt, sind manche Lücken, Intensitätsunterschiede und kleine Schwankungen in den d/n -Werten zwischen Hillebrandit und unserem künstlichen Produkt vorhanden, die nicht nur allein auf Meßfehler zurückzuführen sind. Dafür stimmt aber das Röntgendiagramm praktisch vollkommen mit dem $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ von V. A. VIGFUSSON, der dieses auch aus Kieselsäure und Calciumhydroxydlösung darstellte, überein. Und ebenso hat es sehr viel Ähnlichkeit mit dem Diagramm von KÖHLER (vgl. Tabelle 1). Das gleiche Hydrosilikat aus denselben Ausgangsstoffen hat E. P. FLINT und Mitarbeiter⁴⁾ gefunden.

Der natürliche Hillebrandit enthält nach der Analyse von VIGFUSSON²⁾ geringe Verunreinigungen von $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,23\%$,

¹⁾ W. KÖHLER, Dissertation. Würzburg 1934.

²⁾ V. A. VIGFUSSON, Amer. J. Sci. (5) **21** (1931), 67.

³⁾ V. A. VIGFUSSON, Canad. J. Res. **11** (1934), 520.

⁴⁾ E. P. FLINT u. Mitarbeiter, J. Res. nat. Bur. Standards **21** (1938), 617.

Tabelle 1

2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O		V. A. VIGFUSSON		Hillebrandit		W. KÖHLER Hillebrandit synthetisch	
<i>d/n</i>	Inten- sität	<i>d/n</i>	Inten- sität	<i>d/n</i>	Inten- sität	<i>d/n</i>	Inten- sität
4,782	ms						
4,121	msch						
3,510	m	3,50	sch	3,51	sch		
3,34	m	3,32	sschd	3,34	m	3,296	s
				3,13	sch		
3,03	sch	3,05	sch				
2,925	ss	2,93	ss	2,93	ss	2,916	ss
2,774	msch	2,77	sch	2,79	m		
2,67	msch	2,67	m	2,68	sch	2,628	ms
				2,46	m	2,464	ms
2,391	ms	2,38	m	2,38	ssch		
2,255	s	2,26	s	2,22	sch	2,253	ms
				2,16	m	2,169	msch
2,07	msch	2,07	sch	2,10	sch	2,077	s
				2,04	m		
1,955	s	1,958	s	1,960	m	1,963	ssch
1,879	ms	1,872	s	1,875	sch	1,874	ss
1,812	ms	1,810	s	1,820	s	1,817	sch
1,766	sch	1,763	sch			1,755	s
1,717	ssch	1,714	ssch	1,737	s	1,695	ms
				1,675	ssch		
1,637	m	1,633	schd	1,623	ssch	1,634	msch
				1,595	m		
1,56	msch	1,548	schd	1,560	ssch	1,565	ms
				1,528	m		
1,524	msch	1,518	schd	1,507	sch	1,509	ssch
1,467	sch	1,469	ssch	1,467	sch		
				1,442	sch		
1,419	ssch	1,415	ssch	1,432	sch	1,432	ms
1,366	msch	1,363	sch			1,367	msch
1,332	msch	1,333	ssch	1,350	sch	1,333	msch
				1,301	sch		
1,276	ssch	1,284	ssch	1,262	m	1,245	sch
1,222	ssch	1,223	ssch	1,210	sch	1,206	msch
1,184	m	1,178	s	1,183	m	1,181	msch
		1,152	ssch	1,149	m	1,170	msch
1,120	m	1,122	sch	1,121	m		
1,090	sch	1,090	schd			1,115	sch
1,060	ssch	1,059	sschd	1,060	m	1,065	sch
1,032	ssch	1,032	ssch	1,038	m	1,040	sch

Es bedeuten: ss = sehr stark, s = stark, ms = mittelstark, m = mittel, msch = mittelschwach, sch = schwach, ssch = sehr schwach, d = diffus.

FeO + Fe₂O₃ = 0,15%, MnO = 0,10%, Spuren von TiO₂, MgO, Na₂O und K₂O. Es wäre durchaus möglich, daß die Unterschiede der Röntgendiagramme von Hillebrandit und den künstlichen Produkten hierauf zurückzuführen sind. Es kann sich aber auch um zwei

verschiedene Modifikationen handeln. Eine Entscheidung darüber kann von uns aus zunächst nicht getroffen werden, da uns natürlicher Hillebrandit nicht zur Verfügung stand.

2. $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.

Erhitzt man Calciumoxyd und Kieselsäuregel im Molverhältnis 2:1 auf Temperaturen oberhalb 300° , so entsteht kein Monohydrat, sondern das Halbhydrat $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, dessen Umwandlungspunkt zwischen 300° und 305° liegt. Zunächst hat uns diese Tatsache bei den Untersuchungen viel Schwierigkeiten bereitet, da anfangs die Versuchstemperaturen zwischen $300 \pm 10^\circ$ lagen. Dadurch erhielten wir bei anderen Molverhältnissen als 2:1, also z. B. bei 3:1 häufig Röntgendiagramme, die nicht mit dem Monohydrat übereinstimmten, sondern Linien einer uns zunächst unbekannten Verbindung aufwiesen. Erst als wir auf 350° übergingen, wurde sofort Klarheit geschaffen. Aus weiteren Untersuchungen ergab sich dann, daß der Umwandlungspunkt der beiden Hydrate, wie schon oben erwähnt, bei etwa 305° lag.

Das Halbhydrat besteht aus kleinen balkenförmigen Kristallen, die je nach der Lage sehr schwache bis mittlere Doppelbrechung aufwiesen und dessen Brechungsindex mit 1,658 und 1,640 bestimmt worden ist. Das Röntgenogramm befindet sich in der nachstehenden Tabelle 2.

Tabelle 2
 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$

d/n	Inten-sität	d/n	Inten-sität	d/n	Inten-sität	d/n	Inten-sität
3,905	ssch	2,360	ssch	1,707	msch	1,350	ssch
3,292	m	2,258	s	1,664	msch	1,315	ssch
2,999	m	2,205	sch	1,618	m	1,297	ssch
2,876	m	2,111	ssch	1,566	ssch	1,264	msch
2,771	ss	1,975	msch	1,525	sch	1,187	ssch
2,674	m	1,912	msch	1,486	sch	1,157	ssch
2,605	msch	1,853	ssch	1,450	ssch	1,130	msch
2,500	m	1,808	m	1,424	ssch	1,108	ssch
2,447	ssch	1,763	ssch	1,396	msch		

Die Bildung von $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$

Bei 300 und 350° zeigte das Gemisch $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1 : 1$ nach 8 Tagen eine völlige Umsetzung zu $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$. Diese Verbindung vermag bei tieferen Temperaturen mehr Wasser entweder adsorptiv zu binden oder in seinem Kristallgitter aufzunehmen, ohne daß röntgenographische Unterschiede auftreten. Wird z. B. schnell

Tabelle 3
 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0,25 \text{H}_2\text{O}$

d/n	Inten- sität	Nach W. KÖHLER			
		d/n	Inten- sität	d/n	Inten- sität
4,258	ms				
3,623	s	3,663	s	3,635	s
3,317	sch				
3,082	ss	3,105	ss	3,105	ss
2,832	s	2,835	s	2,831	s
2,667	ms	2,674	msch	2,686	msch
2,501	ms	2,514	msch	2,495	sch
2,361	msch				
		2,277	ssch	2,280	ssch
2,248	msch				
		2,130	ssch		
2,043	s	2,040	ss	2,050	ss
1,950	ss	1,949	ss	1,940	s
1,843	s	1,843	ss	1,845	s
1,754	ssch	1,758	ssch		
1,711	ms	1,704	s	1,720	ms
1,637	sch	1,652	sch	1,640	ssch
1,586	sch	1,598	sch	1,578	ssch
1,519	ms	1,520	ms	1,521	ms
1,435	msch	1,433	ssch	1,440	sch
1,391	msch	1,395	ssch		
		1,376	ssch		
1,330	sch	1,324	ssch		
1,298	sch				
1,249	ssch	1,258	ssch		
1,221	sch	1,230	ssch		
1,160	ssch	1,156	ssch		
1,108	msch				
1,078	msch	1,081	ssch		
1,034	ssch	1,044	ssch		
		0,932	ssch		

im kohlendioxyd- und wasserfreier Luft abgesaugt und das Präparat zur weiteren Trocknung in einen Exsikkator gelegt, so erhält man einen konstanten Wasserwert von 0,25. Läßt man dagegen das Präparat in kohlendioxydfreier, feuchter Luft trocknen, so findet man immer 1 Mol H_2O . Dieser Befund stimmt mit J. FORET¹⁾ qualitativ überein, der angibt, daß mit steigender Reaktionstemperatur der Wassergehalt des Monocalciumhydrosilikats stetig abnimmt. Danach beträgt der Wasserwert nach dem Verfasser bei 130° 0,80, bei 300° 0,31 und bei 390° 0,26 Mol. Nur die Menge steht im Gegensatz zu den hier durchgeführten Versuchen, da bei 300° 0,25 und bei 350° 0,22 Mol H_2O gefunden wurde. G. W. KÖHLER²⁾ beschreibt eben-

¹⁾ J. FORET, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **203** (1936), 80.

²⁾ G. W. KÖHLER, Dissertation. Würzburg 1934.

falls die Verbindung mit 0,33 bzw. 0,29 Mol Wasser bei 290°. Die optische Untersuchung ergab kleine Nadeln von mittelstarker Doppelbrechung und dem mittleren Brechungsindex von $1,586 \pm 0,003$. Dieser Wert steht in bester Übereinstimmung mit den Angaben von E. P. FLINT und Mitarbeiter¹⁾, die in ihrer Arbeit den Brechungsindex des Xonotlits ($5\text{CaO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) mit $N_a = 1,583$, $N_\beta = 1,583$ und $N_\gamma = 1,594$ angeben. Danach dürfte die hier erhaltene Verbindung $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$ identisch mit dem von E. P. FLINT und Mitarbeiter beschriebenen Xonotlit sein. Eine weitere Klarheit konnte hier nicht geschaffen werden, da in der Literatur keine Veröffentlichung von einem Röntgendiagramm des Xonotlits aufzufinden war, so daß als Beweis nur lediglich der Brechungsindex und die Analyse gelten kann.

In der vorstehenden Tabelle 3 ist das Röntgendiagramm der Verbindung $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$ zusammengestellt und mit den erzielten Daten von G. W. KÖHLER²⁾ verglichen. Aus der weitgehenden Übereinstimmung der Werte läßt sich ersehen, daß es sich hierbei um die gleichen Produkte handelt.

Die Molverhältnisse von $9\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ bis $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ bei 300° und 350°

Nachdem so einige Verbindungen eindeutig festgelegt waren, galt es die Frage zu klären, ob noch stärker basische Verbindungen als $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ entstehen können, bzw. ob sie sich bei den hier durchgeführten Versuchsbedingungen zu bilden vermögen. Dazu wurden Gemische zwischen dem Molverhältnis 9:1 bis 2:1, sowohl bei 300° als auch bei 350°, mit Wasser längere Zeit erhitzt und dann analytisch, optisch und röntgenographisch untersucht. Alle 3 Bestimmungsarten ergaben übereinstimmende Ergebnisse, die an Hand der Röntgendiagramme wiedergegeben werden sollen.

In Abb. 1 sind die Röntgenlinien der sehr stark basischen Präparate der Versuchsreihe 300° und das Diagramm von Calciumhydroxyd (Nr. 1) und $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1,02\text{H}_2\text{O}$ (Nr. 8) aufgezeichnet. Dabei befinden sich links von den Diagrammen die Einwaagen und darunter die Molverhältnisse der gefundenen Verbindungen. Von den Präparaten Nr. 2 und Nr. 4 ist das nicht in Reaktion getretene Calciumhydroxyd nach der Acetessigermethode herausgelöst und von dem verbliebenen Rückstand jeweils eine Röntgenaufnahme gemacht

¹⁾ E. P. FLINT, H. F. McMURDIE u. S. WELLS, J. Res. nat. Bur. Standards 21 (1938), 617.

²⁾ G. W. KÖHLER, Dissertation. Würzburg 1934.

worden, deren Diagramme in Nr. 3 und Nr. 5 aufgetragen sind. Es ist klar ersichtlich, daß neben dem freien bzw. unreagierten Calciumhydroxyd nur eine einzige Verbindung auftritt, die nach Nr. 8 leicht als $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zu identifizieren ist. Sowohl in Nr. 3 als auch in Nr. 5 konnten nur kleine, länglich faserige, schwach doppelbrechende Kristalle gefunden werden, die einen Brechungsindex von 1,600 und 1,622 $\pm 0,003$ zeigten, der eindeutig dem schon beschriebenen $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zugeordnet war.

Zu dem gleichen Ergebnis gelangten wir bei 350° , nur daß hier nicht das Monohydrat, sondern wie schon vermerkt, das Halbhydrat des Orthosilikats entstand. Bei dieser Reihe bildet sich ebenfalls kein Hydrat eines stärker basischen Silikats. Man erkennt dies am besten an Hand der Abb. 2, in der die wichtigsten Röntgendiagramme aufgezeichnet sind. Besonders eindeutig kann man das

aus den Abb. 2 Nr. 10—13 ersehen, wo bei dem Reaktionsprodukt $4\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ stufenweise das freie bzw. unreagierte Calciumhydroxyd herausgelöst und jeweils von den einzelnen Stadien Röntgenaufnahmen hergestellt wurden. Man sieht, wie allmählich die Calciumhydroxydlinien verschwinden, die des $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ jedoch stärker werden, in Abb. 2, 13 sogar gänzlich verschwinden und nur noch Linien des Hydrosilikats vorliegen. Hierbei bewährte sich die Elastizität der neuen Acetessigestermethode, die durch Zusatz von Äthyläther eine

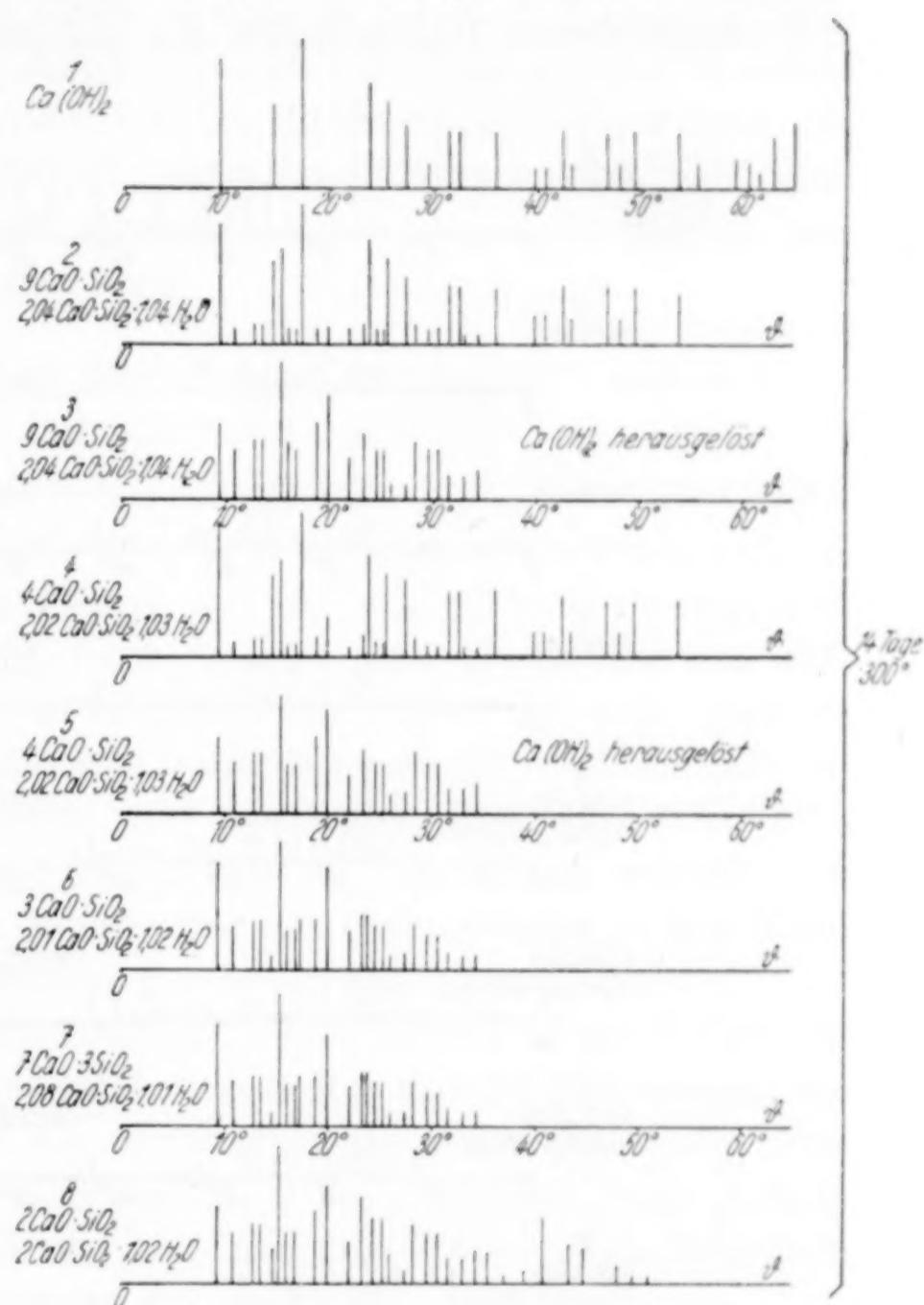


Abb. 1. Röntgenogramme der Molverh. 9:1 bis 2:1 bei 300°

derartige stufenweise Auflösung von 15 cm³ Isobutylalkohol, 10 cm³ Äthyläther und mit 3 cm³ Acetessigester bei einem ungefährten Siedepunkt von 60—70° gegenüber 106° bei Abwesenheit des Äthers am Rückflußkühler zuläßt (vgl. dazu die nachstehende Abhandlung).

In Nr. 14 und 15 sind die nach Auslösung des freien Kalkes zurückgebliebenen Röntgenlinien der molaren Mischungsverhältnisse

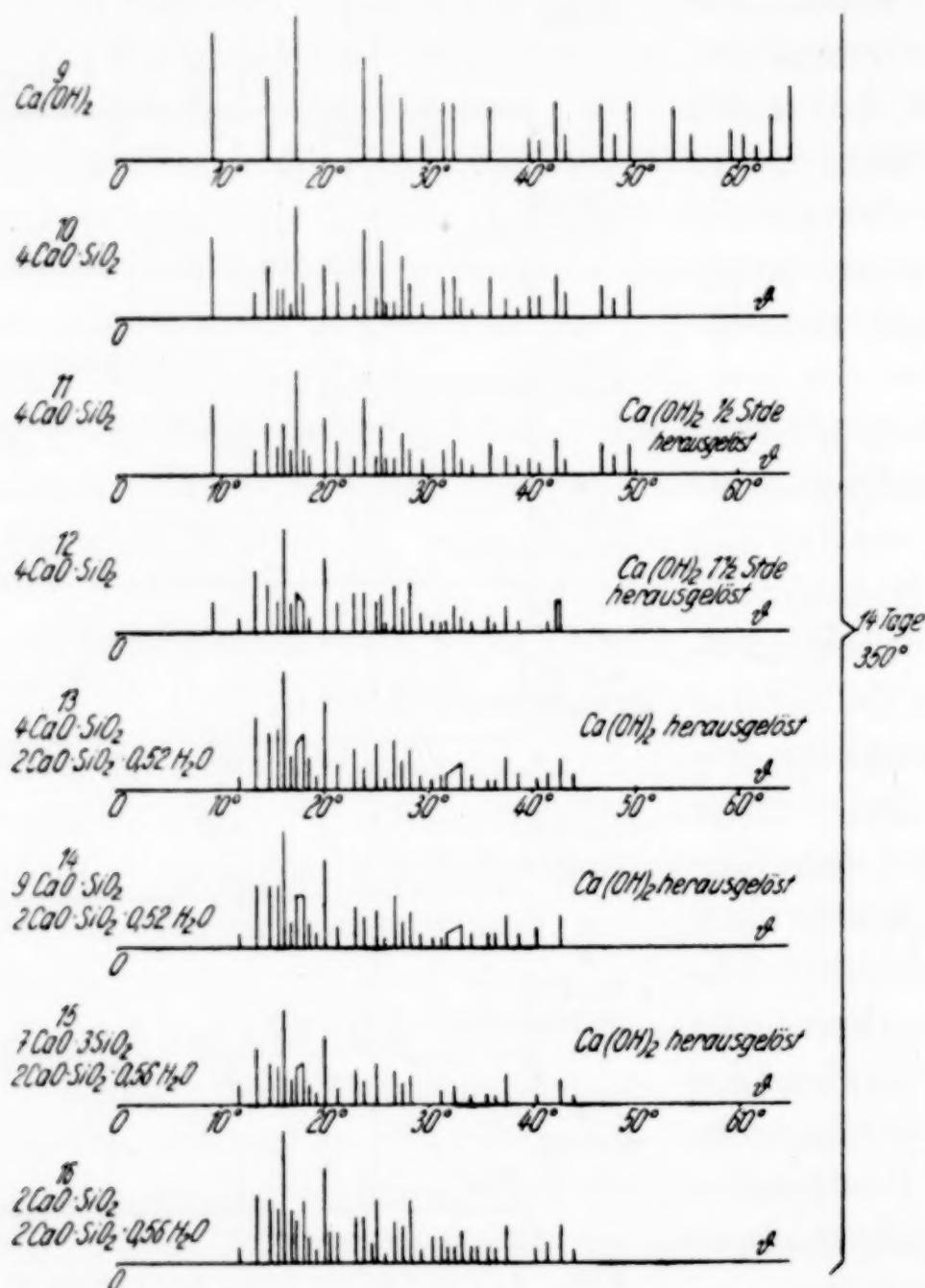


Abb. 2. Röntgenogramme der Molverh. 9:1 bis 2:1 bei 350°

9CaO·1SiO₂, 7CaO·3SiO₂ und bei Nr. 16 2CaO·SiO₂·0,5H₂O aufgetragen. Die Diagramme sind in den stärksten Linien völlig gleich, die schwächeren sind zum Teil, bedingt durch die meist schlechte Kristallisation, nicht immer zu erfassen. Sowohl bei 300° als auch bei 350° tritt also im stark basischen Gebiet keine neue Verbindung auf. Nun hat, wie in der Einleitung angegeben, J. FORET¹⁾ ein

¹⁾ J. FORET, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **203** (1936), 80.

Tri- und Tetracalciumsilikathydrat und E. P. FLINT und Mitarbeiter¹⁾ ein $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ beschrieben. Wenn die Befunde besonders von E. P. FLINT und Mitarbeiter¹⁾ richtig sein sollten, so läßt sich der Unterschied nur durch die verschiedene Arbeitsweise erklären. Während bei uns das Gemisch von CaO und SiO_2 stets mit flüssigem Wasser in direkter Verbindung stand, kommt es bei E. P. FLINT und Mitarbeiter nur mit Wasserdampf in Berührung. Deshalb wäre es durchaus denkbar, daß bei uns, bedingt durch stärkere Hydrolyse, die Bildung eines $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ -Hydrates ausgeschlossen ist. Hierüber müssen aber erst weitere Untersuchungen angestellt werden, ehe völlige Klarheit geschaffen wird.

Das Gebiet zwischen den Molverhältnissen 2:1 und 1:1 bei 300° und 350°

In dem Gebiet zwischen $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ bzw. $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot0,5\text{H}_2\text{O}$ einerseits und $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot0,25\text{H}_2\text{O}$ andererseits traten anfangs eine Reihe von Komplikationen auf, die uns große Schwierigkeiten bereiteten. Sie waren dadurch bedingt, daß einmal die neu aufgefundene Verbindung $3\text{CaO}\cdot2\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ über ein sehr geringes Bildungsvermögen verfügt und daher bei geringer Reaktionszeit anfänglich nur eine Mischung von $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ bzw. $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot0,5\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot0,25\text{H}_2\text{O}$ entsteht. Außerdem wandelt sich kurz oberhalb 300° das Monohydrat des Orthosilikates in das Halhydrat um. Diese Tatsachen gehen aus folgendem hervor:

Erhitzt man eine Mischung im Molverhältnis 3:2 nur 8 Tage auf 300° , so beträgt der Wassergehalt 1,26 Mol und die Auswertung der Röntgenaufnahme zeigt ein reines Mischdiagramm der beiden Verbindungen $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot0,25\text{H}_2\text{O}$ (vgl. Abb. 3, Nr. 19, gegenüber Nr. 17 und 18). Aus dem Wassergehalt berechnen sich die beiden Verbindungen zu je 50%.

Nach 14tägiger Behandlung des Ausgangsmaterials bei 300° ergibt sich ein gegenüber Nr. 19 weitgehend verändertes Bild, das sich bei längerer Reaktionsdauer weiterhin verschiebt (vgl. Nr. 20, 21, 22 und 23). Bei der nachfolgenden Besprechung sollen nur die stärksten und eindeutigsten Linien Berücksichtigung finden.

Von Nr. 20 ab ist eine Abnahme bzw. ein Verschwinden der starken $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot0,25\text{H}_2\text{O}$ -Linien bei den ϑ -Werten 10,5, 12,25, 14,5, 16,75° und der auch der Verbindung 2:1 zugeordneten Linie

¹⁾ E. P. FLINT, H. F. McMURDIE u. S. WELLS, J. Res. nat. Bur. Standards 21 (1938), 617.

bei 20° zu beobachten. Diese Änderungen sind in den Abbildungen mit einem nach unten zeigenden Pfeil versehen.

Für die Verbindung $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ lassen sich im Gegensatz zu dem Molverhältnis $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot0,25\text{H}_2\text{O}$ nur ganz wenig eindeutige Linien feststellen, die eine Intensitätsabnahme bzw. eine Zunahme oder ein völliges Verschwinden zeigen. Als unbedingt einwandfrei anzusehen ist das allmähliche Verschwinden der mittelstarken Linie bei $\vartheta = 24,20^\circ$ und der schwachen Linie bei $\vartheta = 18,75^\circ$.

Eindeutig wahrnehmbare neue Linien (-) treten bei $\vartheta = 11,5, 20,75, 26,0$ u. bei $27,25^\circ$ auf. Die Linie bei 16° zeigt von Nr. 19—21 eine Intensitätsverstärkung, dagegen von Nr. 21—23 eine starke Abnahme an. Das Umgekehrte finden wir bei der Linie $\vartheta = 15,35^\circ$, die bis Nr. 20 in der Intensität nur wenig abnimmt, dann aber eine um so stärkere Intensitätszunahme erfährt.

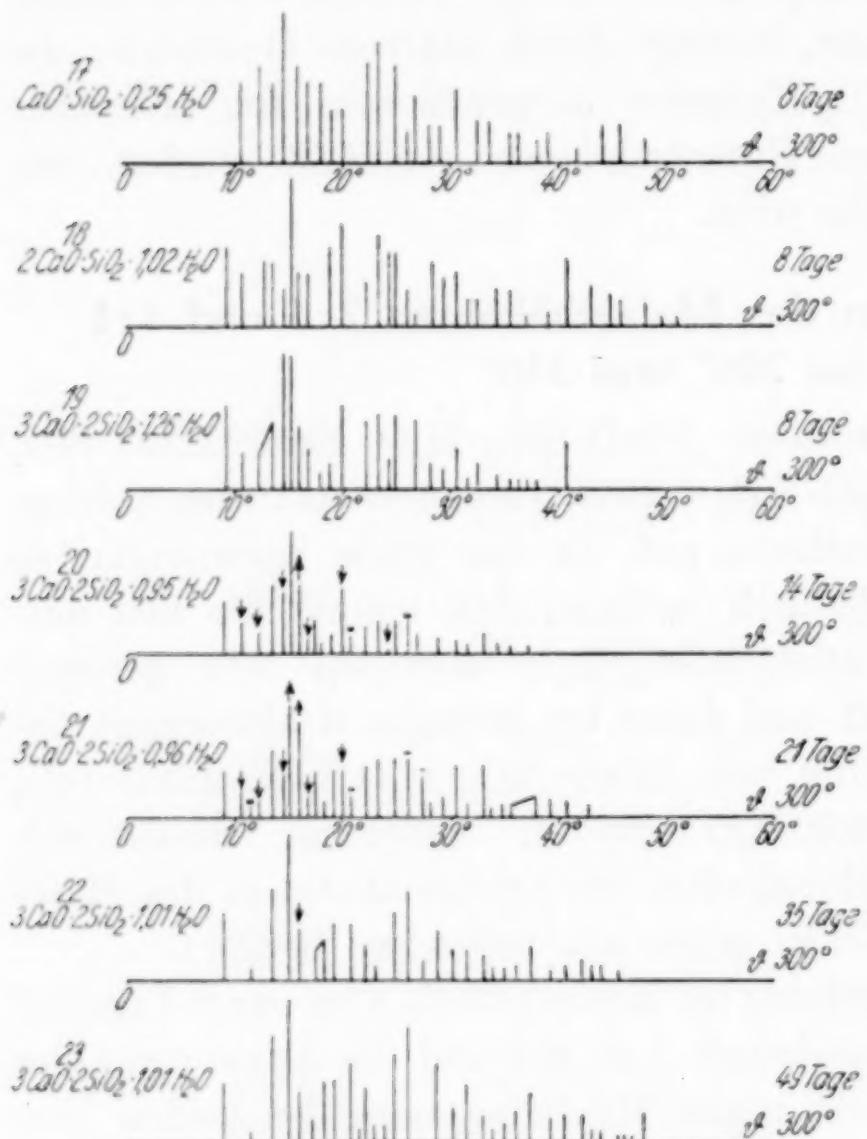


Abb. 3. Röntgenogramme des Molverh. 3:2

Gleichzeitig verschiebt sich diese Linie von $\vartheta = 15,35$ nach 15° .

Die gleichen Beobachtungen wurden bei 350° gemacht, nur lag hier die Reaktionsgeschwindigkeit bedeutend höher. Daher erübrigt sich an dieser Stelle eine Wiedergabe der Röntgendiagramme.

Die erwähnten Veränderungen führen schließlich im Endergebnis zu einer Verbindung $3\text{CaO}\cdot2\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, die vielleicht mit der gleichen von S. NAGAI¹⁾ gefundenen Verbindung übereinstimmt. Etwas Näheres darüber auszusagen entfällt, da in der Veröffentlichung des Verfassers kein Röntgendiagramm angegeben wird.

¹⁾ S. NAGAI, Z. anorg. allg. Chem. **206** (1932), 177; **207** (1932), 335.

Bei den Versuchen von E. P. FLINT und Mitarbeiter¹⁾ trat aus Calciumoxyd und amorpher Kieselsäure bei 250—400° neben einer nicht zu definierenden Phase nur der Xonotlit (entspricht hier $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$) auf. Nach den hier durchgeführten Versuchen ist dies verständlich, da die 14tägige Reaktionszeit, die der Verfasser angewandt hat, nicht ausreichte, um eine völlige Umsetzung in $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zu erhalten. Daher konnte er im Umwandlungsgebiet nur die mit $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$ übereinstimmenden Linien definieren.

Die kleinen Kristallnadeln sind schwach doppelbrechend und besitzen einen Brechungsindex von ungefähr 1,600, der durch die Kleinheit der Kristalle nicht genau bestimmt werden konnte. Das Röntgenogramm ist in der Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4
 $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

d/n	Inten-sität	d/n	Inten-sität	d/n	Inten-sität	d/n	Inten-sität
4,807	ms	2,169	ms	1,530	sch	1,181	sch
3,855	ssch	2,097	ssch	1,471	ms	1,144	sch
3,316	s	2,043	m	1,404	sch	1,125	ssch
2,979	ss	1,975	ssch	1,369	ssch	1,104	ssch
2,822	msch	1,912	ssch	1,340	ssch	1,077	ssch
2,592	ssch	1,825	s	1,304	sch	1,067	ssch
2,454	m	1,738	ss	1,265	msch	1,055	ssch
2,308	m	1,598	ms	1,211	ssch	1,037	msch

In dem Gebiet zwischen den Molverhältnissen 2:1 und 1:1 konnte von uns außer der Verbindung $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ keine andere bei 300 und 350° synthetisiert werden. Ob dabei die von uns benutzte Reaktionszeit noch zu kurz war, oder ob die von anderer Seite aufgefundene Verbindung $5\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [Foshagit¹⁾] gar nicht in dem angewandten Temperaturgebiet existenzfähig ist, oder ob der Foshagit überhaupt nicht auftreten kann, wie es VIGFUSSON²⁾ angibt, mag vorläufig dahingestellt bleiben. Aus äußeren Gründen konnten wir in dieser Richtung keine weiteren Versuche durchführen. Es soll daher auch auf eine genaue Wiedergabe dieser Versuchsreihe verzichtet werden.

¹⁾ E. P. FLINT, H. F. McMURDIE u. S. WELLS, J. Res. nat. Bur. Standards **21** (1938), 617.

²⁾ V. A. VIGFUSSON, Amer. J. Sci. (5) **21** (1931), 67.

**Die Molverhältnisse von $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ bis $\text{CaO} \cdot 9 \text{SiO}_2$
bei 300° und 350°**

Bei dem Übergang zum sauren Gebiet stellt man fest, daß bei 300 und 350° bis zu dem Molverhältnis $1:1,25$ röntgenographisch und optisch nur der Xonotlit zu erkennen ist (vgl. Abb. 4, Nr. 24

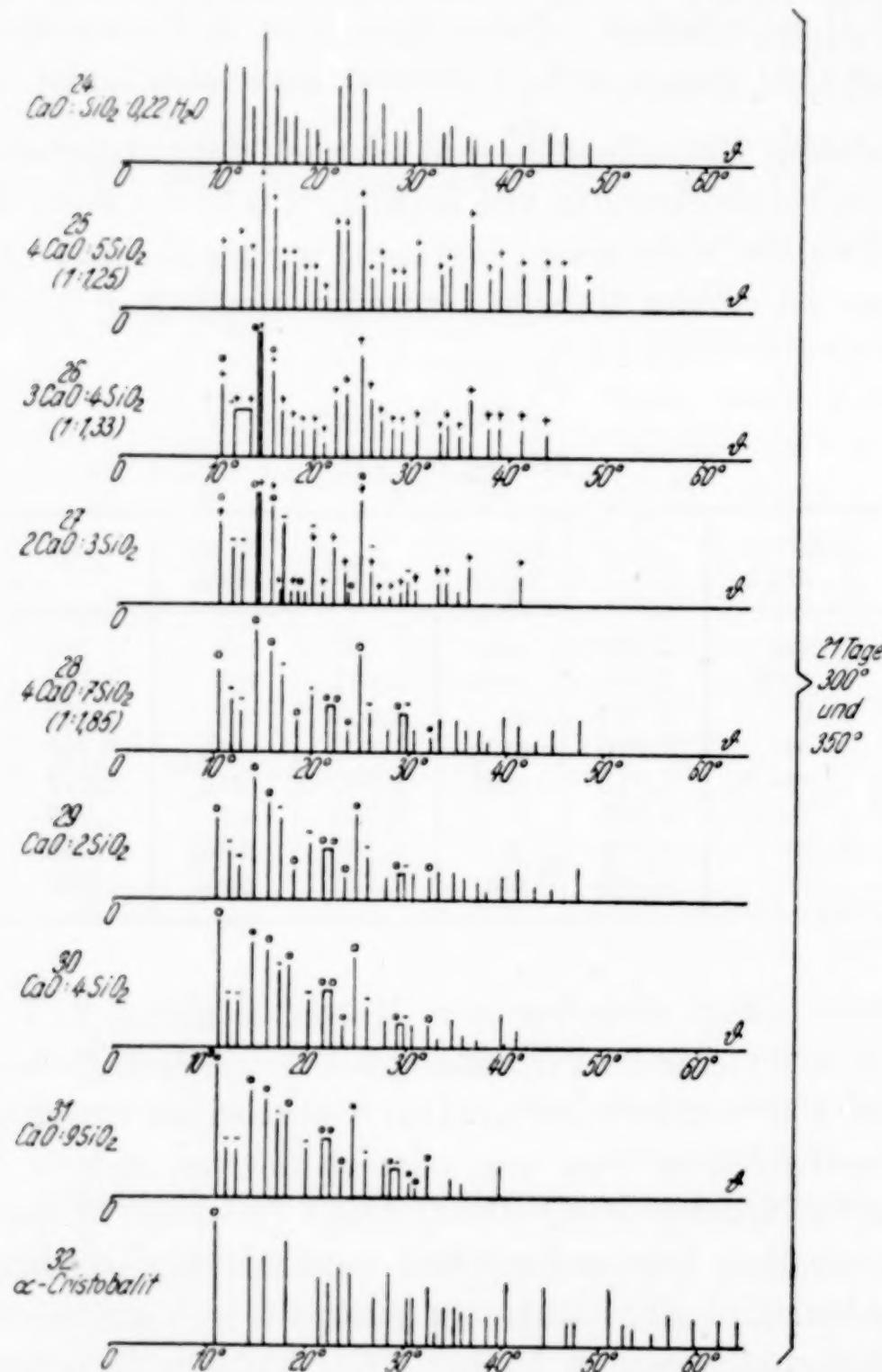


Abb. 4. Röntgenogramme der Molverh. 1:1 bis 1:9

und 25). Bei dem Gemisch $1:1,33$ treten in ganz geringem Maße kleine Veränderungen auf (Nr. 26), die sich bei $1:1,50$ sehr verstärken (Nr. 27). Es treten einmal eine Reihe neuer Linien auf (in der Abbildung mit – bezeichnet), die man weder dem $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0,25 \text{H}_2\text{O}$ nach dem α -Cristobalit zuordnen kann. Ebenso zeigen die Intensitäten

einzelner Linien unnormales Verhalten. Es sind das vor allem die Linien bei $\vartheta = 11,75, 12,75, 15,75, 20, 26$ und $29,75^\circ$.

Von dem Molverhältnis 1 : 1,15 entstehen aber auch einige Linien, die beim weiteren Zusatz von SiO_2 an Intensität immer mehr zunehmen und die dem α -Cristobalit zugeordnet werden müssen (in Abb. 4, Nr. 27—31 mit 0 bezeichnet).

Die in dieser Versuchsreihe auftretende neue Verbindung konnte sowohl analytisch als auch optisch (wegen amorpher Anteile und zu kleiner Kristallbildung) nicht identifiziert werden, da sich Kieselsäuregel nicht restlos in eine kristallisierte Modifikation umsetzte und das von dem Gel absorbierte Wasser den tatsächlichen Wassergehalt fälschte. Deshalb wurden auch die Analysenresultate vor den einzelnen Diagrammen weggelassen.

Aus Versuchen ging hervor, daß bei 300 und 350° bei 14tägiger Reaktionsdauer das Kieselsäuregel ohne Zusatz von Calciumoxyd sich hydrothermal kaum in eine kristallisierte Form verwandelte bzw. weitgehend kryptokristallin blieb. Auf den Röntgenfilmen waren lediglich — außer der starken Untergrundschwärzung — nur diffuse Ansätze einzelner Ringe des Cristobalits feststellbar. Erst bei Zusatz von 2% CaO zeigte Kieselsäuregel, wie aus der Röntgenaufnahme hervorging, eine teilweise kristalline Umsetzung in α -Cristobalit.

Neben dem Wassergehalt, der, wie erwähnt, nur fehlerhaft zu bestimmen war, gelang es auch nicht mehr, die Methode von W. JANDER und E. HOFFMANN¹⁾ zur Bestimmung der unreagierten Kieselsäure anzuwenden, da bei dem Auszug mit verdünnter Salzsäurelösung auch teilweise die nicht in Reaktion getretene, noch kolloid vorliegende Kieselsäure mit in Lösung geht.

Als die Identifizierung auf solche Schwierigkeiten stieß, wurde anstatt Kieselsäuregel Tridymit verwandt. Es sollte dabei besonders beobachtet werden, ob in Analogie auch hier dieselben neuen Linien auftreten.

Die Versuche, deren Ergebnisse in Abb. 5 zusammengestellt sind, zeigen bei 350° neben Tridymit als einzig entstehendes Hydrosilikat $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0,22 \text{H}_2\text{O}$. Bei 300° war das gleiche Ergebnis zu verzeichnen. Trotz nochmaliger längerer Erhitzung trat keine weitere Änderung des Ergebnisses auf. Aus allem geht hervor, daß im sauren Gebiet bei 300 — 350° außer $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0,25 \text{H}_2\text{O}$ (Calciumoxyd und Kiesel-

¹⁾ W. JANDER u. E. HOFFMANN, Angew. Chem. 46 (1933), 76.

säuregel als Ausgangsprodukte) noch eine andere Verbindung existenzfähig ist. Ihre Bildung geht aber so langsam vonstatten, daß es auch nach 5 Wochen nicht zu einem restlosen Umsatz kam. Es kann daher nicht entschieden werden, wie die Zusammensetzung dieses unbekannten Produktes ist. Aus den Röntgendiagrammen erhält man

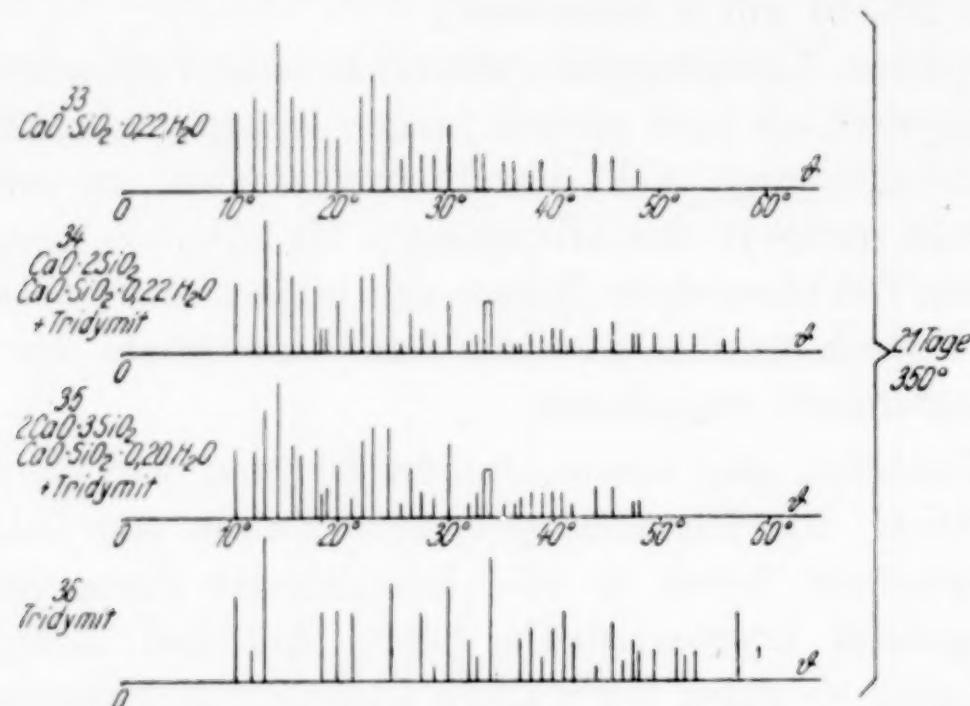
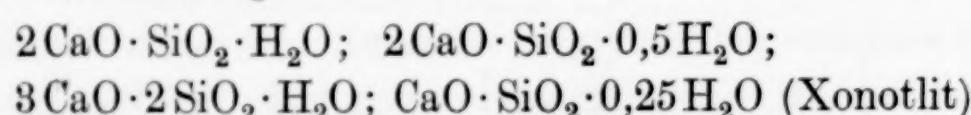


Abb. 5. Röntgenogramme der Molverh. 2:3 und 1:2 bei Anwendung von Tridymit als Ausgangsmaterial

lediglich nur die Andeutung, daß es sich möglicherweise um eine Verbindung $2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ handelt. Erst weitere Versuche werden darüber Aufschluß geben.

Zusammenfassung

1. Im System $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ entstehen zwischen 300 und 350° bei Gegenwart von flüssigem Wasser aus Calciumoxyd und Kieselsäuregel die Verbindungen



und eine saure unbekannter Zusammensetzung.

2. $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wandelt sich bei etwa 350° in $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ um.

3. Eine stärker basische Verbindung als $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ bildet sich bei Gegenwart von flüssigem Wasser zwischen 300 und 350° nicht.

4. Aus Calciumhydroxyd und Kieselsäuregel entsteht bei dem Molverhältnis 3:2 zuerst eine Mischung von $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bzw.

$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot0,5\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot0,25\text{H}_2\text{O}$, aus denen sich in sehr langsamer Reaktion $3\text{CaO}\cdot2\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ bildet.

5. Aus diesen Tatsachen lässt sich ein vorläufiges Zustandsdiagramm des Systems $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ bei Gegenwart von flüssigem Wasser aufstellen, welches in Abb. 6 wiedergegeben ist.

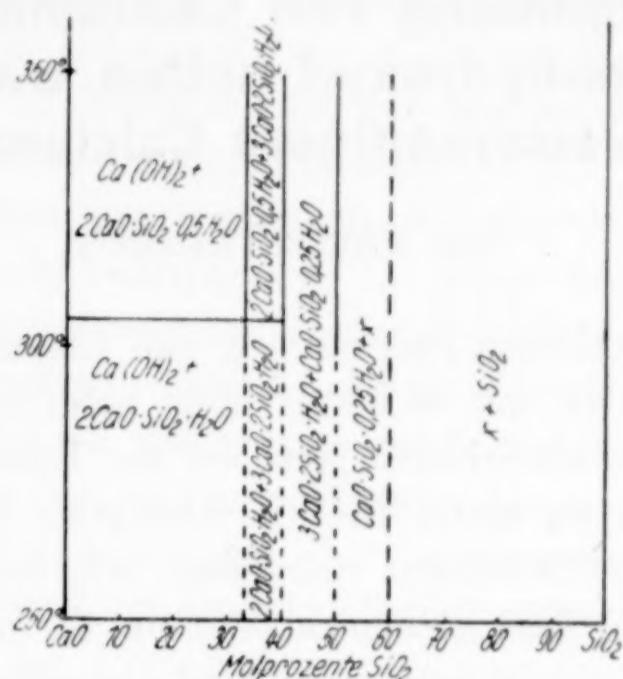


Abb. 6
Zustandsdiagramm $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ bei Gegenwart von flüssigem Wasser

Frankfurt a. Main, Institut für anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. April 1941.

Bestimmung von Calciumoxyd und Calciumhydroxyd neben wasserfreiem und wasserhaltigem Calciumsilikat

Von BRUNO FRANKE¹⁾

Bei der analytischen Bestimmung von freiem Calciumhydroxyd neben Hydrosilikaten war es bisher nicht möglich, nach irgendeiner in der Literatur beschriebenen Methode zur Bestimmung des freien Calciumhydroxyds zu einem für die eindeutige Konstitutionsuntersuchung dieser Verbindungen unbedingt erforderlich genauem Ergebnis zu gelangen. Das ist aber notwendig, da man nicht nur allein an Hand von Röntgendiagrammen und optischen Untersuchungen die Eindeutigkeit der durch hydrothermale Behandlung (in diesem Falle: System Calciumoxyd, Kieselsäure, Wasser) entstandenen Hydrosilikate bestimmen kann²⁾. Nur durch analytische Einzelbestimmungen der Reaktionspartner im Vergleich mit den Ergebnissen der anderen angeführten Untersuchungsmethoden gelangt man zum Ziel und ist so in der Lage, die entstandenen Verbindungen genauestens zu identifizieren.

Zunächst ist versucht worden, eine der vielen Methoden, die zur Bestimmung von freiem Calciumoxyd neben wasserfreien Calciumsilikaten und -aluminaten ausgearbeitet sind, auf die wasserhaltigen Produkte zu übertragen. Versuche in dieser Richtung verliefen ergebnislos, da sich nicht nur allein das Calciumhydroxyd dabei umsetzte, sondern auch einzelne wasserhaltige Calciumsilikate angegriffen wurden. Dies zeigt sich hauptsächlich bei der in der Zementindustrie angewandten Glyceratmethode nach W. E. EMLEY³⁾ oder bei der Arbeitsweise von I. KONARSZEWSKI und W. LUKASZEWICZ⁴⁾, die mit

¹⁾ D 30, 1941.

²⁾ Vgl. vorhergehende Mitteilung.

³⁾ W. E. EMLEY, Transact. Amer. Ceram. Soc. **1915**, S. 720; vgl. auch W. JANDER u. E. HOFFMANN, Angew. Chem. **46** (1933), 76.

⁴⁾ I. KONARSZEWSKI u. W. LUKASZEWICZ, Zement, Wochenschr. für Hoch- und Tiefbau **21** (1939), Nr. 38.

Phenol das Calciumoxyd herauslösen, oder bei der Methode von P. SCHLÄPFER und R. BUKOWSKI¹⁾, die als Lösungsmittel für Calciumoxyd Äthylenglykol benutzen. Deshalb blieb nicht anderes übrig, als ein neues Verfahren ausfindig zu machen, wobei sich nach vielen Versuchen herausstellte, daß ein Gemisch von Acetessigester und Isobutylalkohol ein gutes Lösungsmittel für Calciumhydroxyd ist und hydratisierte Calciumsilikate in keiner Weise angreift. Dabei zeigte sich, daß die Methode auch zur Bestimmung des freien Kalkes in Zementen Verwendung finden kann.

Aus Versuchen war ersichtlich, daß der Acetessigester mit Calciumoxyd bzw. Calciumhydroxyd in seiner Enolform reagiert, und daß der reine Ester sowohl auf Tricalciumsilikat als auch auf Calciumhydrosilikate zersetzend einwirkt. Es mußte daher nach einem Zusatzmittel gesucht werden, das einmal durch rückläufige Einwirkung des bei der Reaktion entstandenen Wassers den p_{H} -Wert des Acetessigesters vermindert, andererseits aber Calciumacetessigesterenolat löst. Als geeignetes Mittel ist Isobutylalkohol aufgefunden worden.

Auf Grund der Vorversuche wurde nachstehende Analysenvorschrift ausgearbeitet.

Analysenvorschrift

Zur Analyse werden je nach Gehalt an freiem Kalk 0,05—1 g Substanz eingewogen, die vorher bestens zerkleinert und verrieben sein muß, damit ein restloser Umsatz gewährleistet werden kann.

Im 200-cm³-Schlifferlenmeyerkolben wird die Einwaage mit 3 cm³ Acetessigester und 20 cm³ Isobutylalkohol überschüttet und 1 Stunde lang am Rückflußkühler, der mit einem mit Calciumchlorid und Natronkalk versehenem Röhrchen gegen Einwirkung des äußeren Wasserdampfes und des Kohlendioxyds versehen ist, zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Lösung durch einen Hirschtrichter mit fester Siebplatte abgesaugt. Filter und Erlenmeyerkolben werden mit 20 cm³ Isobutylalkohol ausgewaschen. Das Calcium läßt sich dann im Filtrat nach verschiedenen Methoden bestimmen.

1. Das Filtrat wird nach Zusatz von 20 cm³ Methylalkohol mit 5 cm³ Wasser versetzt und das Calcium mit 5 cm³ Schwefelsäure (1 : 4) als Calciumsulfat gefällt. Der Niederschlag wird nach dem Erkalten filtriert und mit methanolhaltigem Wasser (1 : 4), dem man einige Tropfen Schwefelsäure (1 : 4) zur Niedrighaltung der Löslichkeit

¹⁾ P. SCHLÄPFER u. R. BUKOWSKI, Ber. d. Eidg. Materialprüfungsanstalt in Zürich, Nr. 63 (1933).

beigegeben hat, mehrmals ausgewaschen. Am Ende gelangt das Calcium als Sulfat nach dem Glühen auf 600—700° zur Auswaage.

2. Eine andere Möglichkeit ist die, daß man in der mit 20 cm³ Methanol und 20—25 cm³ Wasser verdünnten calciumhaltigen Lösung nach dem Ansäuren mit Essigsäure das Calcium durch Ammonoxalat zur Fällung bringt und dann wie üblich mit Kaliumpermanganat titriert.

Die Versuche zeigten, daß sich die Gegenwart von Acetessigester und Alkohol nicht störend auf die Genauigkeit der gefundenen Calciumoxydwerte auswirkt.

3. Das Filtrat, das nach dem Filtrieren des Rückstandes erhalten wird, versetzt man mit 20 cm³ abs. Methanol und titriert mit einer n/10-Salzsäure gegen Bromphenolblau als Indikator auf rein gelb. Diese Bestimmungsart ist die einfachste und schnellste. Sie läßt sich aber nur dann anwenden, wenn kein Alkali und außer Calcium keine anderen Erdalkalioxyde vorhanden sind.

Prüfung der Analysenmethode

Tabelle 1

Versuchsnummer	CaO Einwaage in g	CaO gefunden in g	Differenz in g	CaCO ₃ - Zusatz in g	Bestim- mungsart
1	0,0482	0,0483	+ 0,0001	—	1
2	0,0482	0,0483	+ 0,0001	—	2
3	0,0482	0,0483	+ 0,0001	0,1671	2
4	0,0482	0,0482	± 0,0000	0,1342	1
5	0,0050	0,0046	— 0,0004	—	3
6	0,0100	0,0098	— 0,0002	—	3
7	0,0199	0,0199	± 0,0000	—	3
8	0,0299	0,0299	± 0,0000	0,1263	3
9	0,0467	0,0468	+ 0,0001	0,5013	2
10	0,0498	0,0499	+ 0,0001	—	3

Tabelle 1 umfaßt zunächst einige Bestimmungen, bei denen als Ausgangsstoffe sowohl Calciumoxyd (Nr. 1—4) als auch Calciumhydroxyd mit und ohne Zusatz von Calciumkarbonat dienten. In den Reihen 2 und 3 sind die auf Calciumoxyd berechneten Einwaagen den gefundenen Werten gegenübergestellt, während die letzte Reihe über die Bestimmungsart Aufschluß gibt. Man sieht hieraus, daß die Werte in jeder Beziehung ausgezeichnet übereinstimmen.

Wie bereits erwähnt, läßt sich die Methode auch auf die Bestimmung von freiem Kalk in Zementen anwenden. Zunächst

ist festgestellt worden, daß reines Tricalciumsilikat ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) als die am leichtesten angreifbare Verbindung des Zementes weder zerstört noch hydrolysiert wird. Die Ergebnisse der an verschiedenen Zementsorten durchgeführten Bestimmungen nach der neuen Methode sind in der nachstehenden Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

Versuchsnummer	Freier Kalk nach der Acetessigmethode in %	Mittel in %	Freier Kalk nach der Glykolatmethode in %	Differenz gegenüber Glykolatmethode in %	Bestimmungsart
1	2,71	2,71	2,86	+ 0,15	2
2	0,91	0,91	1,07	+ 0,16	2
3	1,73	1,73	1,82	+ 0,09	2
4	0,93	0,93	1,10	+ 0,17	2
5	4,63	4,63	5,10	+ 0,47	3
6	2,68	2,68	2,86	+ 0,18	3
7	0,93	0,93	1,07	+ 0,14	3
8	1,70	1,70	1,82	+ 0,12	3
9	0,94	0,94	1,10	+ 0,16	3

Auf Grund von Vorversuchen hat sich als beste Zusammensetzung der Lösung 3 cm^3 Acetessigester und $20-30\text{ cm}^3$ Isobutylalkohol bei einer Reaktionsdauer von einer Stunde ergeben. Die Versuche 1—4 wurden mit 30 cm^3 , 5—8 mit 20 cm^3 Alkohol versetzt und zwecks Prüfung, ob die Reaktionszeit zur Auslösung des gesamten freien Kalkes genügte, der Rückstand nach der Filtration nochmals 15 Minuten mit einer frischen Lösung nachbehandelt. Es konnte jedoch in keinem Falle mehr freier Kalk nachgewiesen werden, woraus hervorgeht, daß bei der Behandlung die Calciumsilikate keine kontinuierliche Zersetzung erleiden. Sodann wurde der freie Kalk nochmals zur weiteren Kontrolle nach der Methode von P. SCHLÄPFER und R. BUKOWSKI¹⁾ mit Äthylenglykol bestimmt. Wie aber schon P. SCHLÄPFER und D. ESENWEIN²⁾ bei einer weiteren Veröffentlichung angeben, erhält man bei diesem Verfahren stets etwas zu hohe Werte, was ebenfalls aus der Tabelle 2 ersichtlich ist, wo stets die nach der Glykolatmethode erhaltenen Ergebnisse höher liegen.

¹⁾ P. SCHLÄPFER u. R. BUKOWSKI, Ber. d. Eidg. Materialprüfungsanstalt in Zürich, Nr. 63 (1933).

²⁾ P. SCHLÄPFER u. D. ESENWEIN, Chem. Zbl. 1936, I, 4058.

In genau der gleichen Weise bewährt sich die Bestimmungsart bei der Analyse von Calciumhydroxyd neben Hydrosilikaten. Hierbei bietet sich noch eine weitere Variationsmöglichkeit, denn durch Zusatz von Äthyläther läßt sich der Siedepunkt des Isobutylalkohols stark herabsetzen, wodurch die Angreifbarkeit auf sehr leicht zersetzbare Silikate noch weiter herabgesetzt wird. So wurden die in der vorhergehenden Mitteilung angegebenen Analysen teilweise statt bei 106° bei einer Temperatur von etwa 60—70° durchgeführt. Das war besonders wichtig, da ja am Anfang der dort angeführten Untersuchungen über die hydrothermale Synthese von Calciumhydroxikaten noch nicht bekannt war, was im einzelnen für Silikate entstehen könnten und im übrigen ein mildes Angriffsmittel zur Verfügung stehen mußte.

Analysen von freiem Calciumhydroxyd neben Hydrosilikaten sind in der vorhergehenden Mitteilung in genügender Anzahl veröffentlicht worden, so daß sich hier eine nochmalige Anführung erübrigt.

Zusammenfassung

Es wurde eine neue Methode ausgearbeitet, nach der man den freien Kalk neben Calciumcarbonat und Calciumsilikaten sowie in Zementen bestimmen kann und die des weiteren auch für die Ermittlung von Calciumhydroxyd neben Calciumhydrosilikat anwendbar ist.

Frankfurt a. M., Institut für Anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. April 1941.